



RECEIVED

JUN 06 2003

TC 1700

Attorney's Docket No.: 003364P021

#19
6.6.03

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Ho-Jin Kweon, et al.

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: **POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR
RECHARGEABLE LITHIUM
BATTERY AND METHOD OF
PREPARING SAME**

Examiner: Dove, T.

Art Unit: 1745

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF HO-JIN KWEON

I, Ho-Jin Kweon, hereby declare as follows:

1. I am a citizen of Korea.
2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
3. I am an Engineer for Samsung Display Devices Co., Ltd., 575, Sin-Dong, Paldal-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, Korea, Samsung Display Devices Co., Ltd., has an interest in the present application.
4. I hold a Ph.D.(2000) in Chemistry from the Sungkyunkwan University and a B.S. (1987) in Chemistry from the Seoul National University. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

5. I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October 29, 1999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean Application.

6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.

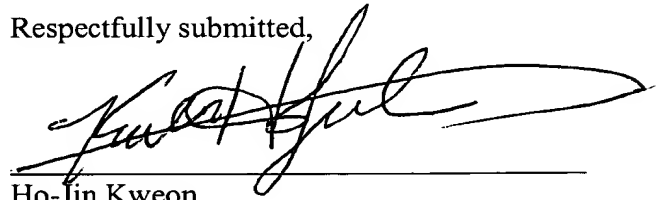
7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,

8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Dated: 05/16, 2003

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ho-Jin Kweon', written over a horizontal line.

Ho-Jin Kweon

Inventor

Cheonan Seongseong dong San 24
Chungcheongnam-do, Korea

12-18 10:53 FRI FROM:

TO: 877785025535254#

PAGE:02
All

사용자: 전사원

발 명 신 고 서

대외비(보존기간:영구)

본 발명신고서 제출시 반드시 3부 제출함.

작성 : 1998년 12월 20일

I 발 명 자 기 세 력	1. 발명의 명칭 : Li-이차전지용 양극 활물질				
	2. 관련 과학명 : Li 이차전지용 양극 활물질 개발				
	다음 발명지 : 본 발에 대하여 특허(登錄)를 받을 권리를 회사에 양도합니다.				
	3. 발명지 (원어/한자/영문)	부서명/사번	주민등록번호	주 소	서명
	(1) 권호진 / 權 鎬 鎭	기술)에너지팀	640516-1047719	전원 삼성동 산 24번 지	
	영문: Kweon Ho-Jin	9712564			
	(2) 김근배 / 金 根 培	기술)에너지팀	610414-1093716	전원 삼성동 산 24번 지	
	영문: Kim Geun-Bae	9405949			
	(3) 박동곤 / 朴 東 坤	사외	600302-1047517	숙명여자대학교 의학과	
	영문: Park Dong-Gon				
(4) 노형곤 / 盧 亨 坤	기술)에너지팀	660627-1000617	전원 삼성동 산 24번 지		
영문: Noh Hyung-Gon	9535673				
(5)	/				
영문:					
발명사 연락처: ☎ 0417 530 3778					
4. 관련 기술	발명 목적: 타사의 선행기술 【관련 특허번호 및 사료명, 참고사료등 기재】 1. Li 이차전지용 양극 활물질의 표면처리 관련 특허 원조 2. LiMn2O4 분말의 표면처리에 의한 고온 수명 특성 향상 특허 원조				
5. 심사 청구	<input type="checkbox"/> 원권 <input type="checkbox"/> 출원후 검토 <input type="checkbox"/> 출원시				
6. 해외 출원	<input type="checkbox"/> 안함 <input type="checkbox"/> 국내출원후 검토 <input checked="" type="checkbox"/> 진행(출원외방위): 미국, 미국, 한국, 유럽, 아시아				
II. 발명 부서장	의견: 새로운 Idea의 도출 및 이를 활용한 독창적이 우수한 내용의 특허인 것으로 판단됨 서명: 김 근 배				
III 특 허 주 권 부 서	7. 처리 사항	<input type="checkbox"/> 출원 <input type="checkbox"/> 모류 (기체분리, 설명보완, 용어정리, 공식기입) <input type="checkbox"/> Know How			
	8. 세 인 번 호	(1998121801)			
	9. 신고시점유원				
	10. 담당 사				
	11. 특(사)인도원				
12. 대리인	<input type="checkbox"/> 박종민 <input type="checkbox"/> 유 미 <input type="checkbox"/> 이영필 <input type="checkbox"/> 기타()				
13. SDD분류 코드					
14. 폐 세 코드					
15. 의 건					

삼성전관(주)

/5

 소유권자 : 기술본부장 정선영 전무
 순 형 지 : 지적재산그룹 이문규그룹장

12-18 10:53 FRI FROM:

TO: 8207785025535254#

PAGE: 03

사용자: 전사원

발명 기술 평가서

대외비(보존기간:영구)

✓ 객체수관무시에서 기재함.

※ 부분에 대해서만 발명자가 CHECK한 후 제출함.

제안번호:

평가 항목		발명부서	특허부서
국내 출원 평가	(1) 새롭기 선 새롭기유종 또는 단기간(6개월)내 적용 향후 3년내 적용 예상 적용 계획 無	●	
	(2) 높기 신규·기본 발명(개념 발명 포함) 선 기술보다 개선된 발명 단순 개선발명, 착상 아이디어	●	
	(3) 선행 기술 (해외출원시필수) 선행자료(특허, 논문, 도면 등) 3개 이상 첨부 선행시료(특허, 논문, 도면 등) 1개 이상 첨부 선행자료 첨부 無	●	
	(4) 발명 종류 제품(물건), 제품+방법, 제품+방법+장치 방법, 방법+장치 일반 장치(설비)	●	
	◇ 의견 :		
→ 국내출원평가결과[특허부서]		A, B, C, D, 출원불가	심사결과 有 / 無

※ 국내출원평가결과 C,D건은 국내출원만 진행하고 해외출원전행은 하지 않음.

해외출원평가 (국내평가 A,B건)			
해외평가 등급	A, B, C, D(해외출원위함)		
해외출원 내상국	1 개국		
참고 사항			

[참고: 해외평가등급은 출원국가 선정과 관련됨]

본 제안건은 상기 평가결과와 같이 출원을 진행함.

발명자

발명부서
삼성전관(주)(서명) / 특허부서
2/5

(서명)

소유권자 : 기술기획팀장 김동진호이사
준영자 : 지적재산그룹 이은규그룹장

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

발명 · 고안의 명세서

1. 발명 · 고안의 명칭 (발명의 내용을 간명하게 기재할 것)

Li-이차전지의 양극 활물질로 사용되고 있는 $\text{LiMn}_2\text{-xAlyO}_4\text{-yFy}$ 의 분말에 금속 alkoxide용액을 이용하여 이차전지의 양극으로서 고온수명 특성, 특히, 고온수명 특성 향상을 목적으로 한.

2. 발명 · 고안의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 통상의 기술을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 발명 · 고안의 목적, 구성 작용 및 효과를 상세하게 기재하되, 지면이 부족하면 항목별로 A4용지에 추가 기재할 것)

Li-이차전지는 양극재료(anode)로 Li-금속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 양극(cathode)재료로는 chalcogenide 화합물을 사용하고 있다. Li-금속을 사용할 경우 dendrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 양극재료로는 Li-금속 대신 탄소재료로 대체되어 가고 있으며, 양극 재료로는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_2\text{CoO}_2$, LiMnO_2 등의 복합금속 산화물 등이 연구되고 있다. LiMnO_2 , LiMnO_2 등의 Mn-계 전극 물질은 안정성도 높고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력에 있는 물질이기는 하나, 상용이 작다는 단점을 가지고 있으며, LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성 등이며, 현재 Sony사에서 상용화되어 시판되고 있는 대표적인 cathode 전극물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 cathode 전극물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 안정성 문제가 있어 상용화되고 있다. 특히, LiMnO_2 는 방전용량은 비교적 낮은 전극물질에 비하여 저온 전지 system의 안정성, Mn의 환경친화성 등으로 인하여 차세대 대형 전지에서 가장 유망한 양극 활물질 재료로 주목되고 있다. 그러나 spind Mn-계 전극물질로서는 고온에서 Mn^{2+} ion의 전해액에 대한 용출 문제로 인해 수명감소가 문제가 되고 있다. (본 특허에서는 Us patent No. 5759720과 5874615에서 제시된 고온수명, 특히 고온 수명특성이 양호한 $\text{LiMn}_2\text{-yAlO}_4\text{-zfz}$ 분말을 이용하여 고온 수명 특성을 더욱 향상시켜 주며 1V 등과 같은 내열전지에 사용할 목적으로 금속-alkoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새로운 성질을 갖는 금속 alkoxide coated $\text{LiMn}_2\text{-yAlO}_4\text{-zfz}$ 의 분말을 합성하여 고온 수명 특성을 더욱 향상시켰다.)

3. 종래기술의 설명

(종래기술의 내용, 문제점을 기재하되 도면을 참조하면서 설명함이 바람직하고 관련된 문헌, 공보 등이 있으며 반드시 표기할 것)

일반적으로 전극 물질과 같은 복합금속산화물들의 합성은 전통적으로 원소산화물들을 조절하는 고상방법에 의존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 연속소결공정을 이용하여 1단계(400-580℃)에서는 LiOH 와 Ni산화물과 Co산화물을 반응시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780℃)에서는 완전한 결정성물질을 합성하는 공정을 취하였다. 또한 LiMnO_2 전극물질의 경우도 LiOH 와 MnO_2 등과 같은 금속산화물들 위에서 언급한 고상반응에 의하여 합성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 복합금속산화물 전극을 제조하는 방법은 상당히 복잡하고 많은 설비의 공정을 가치는 방법으로서 합성시 많은 단점을 내포하고 있다. 또한 기존의 복합금속산화물 합성법은 합성온도가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입자의 형상(morphology)이나 표면 특성(표면적, 기공크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리적 성질은 전지의 전기화학 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법의 다변화를 꾀하여 조절할 필요가 있다. 또한 이와같은 방법으로는 표면 구조 및 형상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 전기화학 특성 향상에 대한 연구가 집결된 것으로 판단된다. (또한 LiMnO_2 를 사용하는 Li-이차전지의 경우의 특별한 문제점으로 지적되고 있는 것들은 상시간 사용시, 또는 고온상태에서의 작동시 Mn^{2+} ion의 용출 문제로 인한 방출 및 수명의 감소 문제를 언급할 수 있는데 이러한 문제만 해결된다면 LiMnO_2 의 사용에 의한 내열 이차전지의 문제는 상당히 줄어들 수 있을 것이라고 생각된다. (전기자동차, 1V의 저전압으로 사용가능성) 이러한 특성 향상을 위하여 Li의 양을 1.0보다 크게하여 합성하거나 최근에는 spind 구조의 oxygen의 일부를 Li으로 치환하여 고온수명 특성을 향상시키는 등의 노력을 하고 있다.

12-18 10:54 FRI FROM:

TO: 83207785025535254#

PAGE: 05

All

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

4. 발명·고안의 상세한 구성 및 사용설명

(본발명의 도면을 작성 및 발명특성을 설명하면서 발명의 상세한 구성 즉 실시예를 식용과 함께 기재하되, 다른 내란 속 다른 실시예가 있으면 빠짐없이 기술할 것, 단 제조방법은 공진수준에 따라 설명할 것)

(실시예 1)

환경친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 후후 Li-이차전지 대형전지 분야의 왕극 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMn_2O_4 전극물질의 방전용량(discharge capacity)향상과, 고출조전(High C-rate) 및 장수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 같은 방법으로 Li-이차전지용 전극물질을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcore에서 구입한 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충방전 특성을 평가하여 본 실시예와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말을 Al isopropoxide 분말과 ethanol을 100℃ 정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt% 농도의 Al isopropoxide 용액을 제조하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분말의 부피와 동일 부피의 Al isopropoxide 용액을 첨가하여 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말의 표면을 모두 적신(wetting) 후 건조시켜 300℃에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형상을 변화시킨 분말을 제조하였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정구조를 분석하였다. 이 분말을 이온 도전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin type의 half cell을 구성한 후 상온(25℃)과 고온(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성한 전극 활물질의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C~0.1C, 0.2C~0.2C, 0.5C~0.5C, 1C~1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

(실시예 2)

환경친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 후후 Li-이차전지 대형전지 분야의 왕극 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMn_2O_4 전극물질의 방전용량(discharge capacity)향상과, 고출조전(High C-rate) 및 장수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 같은 방법으로 Li-이차전지용 전극물질을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcore에서 구입한 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충방전 특성을 평가하여 본 실시예와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말을 Al isopropoxide 분말과 ethanol을 100℃ 정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt% 농도의 Al isopropoxide 용액을 제조하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분말의 부피와 동일 부피의 Al isopropoxide 용액을 첨가하여 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말의 표면을 모두 적신(wetting) 후 건조시켜 900℃에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형상을 변화시킨 분말을 제조하였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정구조를 분석하였다. 이 분말을 이온 도전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin type의 half cell을 구성한 후 상온(25℃)과 고온(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성한 전극 활물질의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C~0.1C, 0.2C~0.2C, 0.5C~0.5C, 1C~1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

12-18 10:55 FRI FROM:

All

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

(비교예 1)

다음과 같은 방법으로 전기화학적 특성과 물리화학적 특성 변화를 측정한 후 실시예와 비교하여 부엌
 1. Bellcore의 $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{Al}_y\text{O}_4$ 분말을 사용하였으며 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정구조를
 분석하였다. 이 물질을 이송 도판으로 Super P를 사용하고 binder로 PVDF를 사용하였으며, NMP 용매를
 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin cell type의 전지를 구
 성한 후 상온(25°C)과 고온(50°C)의 두가지 조건에서 실시예와 동일한 조건으로 전기화학적 특성을 평가하
 였다.

5. 발명·고안의 효과

(발명에 의하여 발생한 특유의 효과를 항목별로 구체적으로 기재하되, 설명시 또는 검증하기 위하여)

본 발명에서 형성한 분말과 Bellcore분말의 구조적인 차이점을 그림으로 나타내면 도 1과 같이 나타
 낼 수 있으며, 이러한 결과는 발명자의 선행특허 결과를 citation하면 충분히 예측 가능할 것으로
 판단된다. 즉 도 1에서 보는 바와 같이 Bellcore 분말에서의 surface의 수위각에 이러한 $\text{Mn}-\text{O}$ 구
 조로 되어 있어 Mn이 전해액과 contact를 하여 고온에서의 전기화학적 촉발성 평가시 Mn의 전
 해액에 대한 용출현상으로 수명 특성이 나빠지는 것으로 생각되나 본 특허에서 형성한 $\text{Al}-\text{F}$ 분
 말은 Bellcore의 $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{Al}_y\text{O}_4-z\text{F}_z$ 분말이 갖는 특성을 모두 만족시키면서 미세구조를 살펴보면, 분말 최
 외각을 약 10nm에서 100nm두께의 Al_2O_3 layer가 균일하게 둘러싸고(신축원인 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의
 표면처리 특허 참조) 있어 Mn과 전해액과의 contact를 막을 수 있어 전해액에 대한 Mn의 용출 현상은 최
 대히 억제할 수 있어 고온에서 Mn의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수명 열화 특성을 극복할 수 있었
 다. 고온에서의 초기 촉발전 특성은 약 1%정도 떨어지는 특성을 나타내나 coin cell 50cycle 후의 수명
 특성은 40%상 (50cycle 수명 실험이 끝나면 data를 다시 version-up하여 보내겠음) 향상되는 것으로
 보아 Al-alkoxide용액에 의한 표면처리의 효과는 Mn의 전해액에 대한 용출의 억제성을 최소화 시킬 수 있
 어 후속 EV등에 적용할 것으로 기대되는 대형전지에서 그 기대효과는 상당히 클 것으로 기대됨.

6. claims

1. Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Mg, Fe, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2-z\text{F}_z$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Mg, Fe, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2-z\text{S}_z$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Mg, Fe, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속)들과 같은 3V급 Li-이차전지에 사용되는 Mn의 복합금속산화물 또는 chalcogenide화합물과 $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{MyO}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{MyO}_4$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Fe, Mg, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{MyO}_4-z\text{F}_z$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Fe, Mg, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{MyO}_4-z\text{S}_z$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Fe, Mg, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속)들과 같은 spinel구조를 갖는 Mn의 복합금속산화물 또는 chalcogenide 화합물로써 소량 또는 대형 EV용 Li-이차전지용 양극 활물질로 사용되는 분말의 표면처리한 새로운 Li-이차전지용 양극 활물질(이것은 Bellcore 특허의 조성대로 하였으며 발명)
2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용액을 이용한 방법
3. 금속-alkoxide용액으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxide, Ti-alkoxide, Al-alkoxide용액을 사용, 그 중 가장 적합한 것은 Al-alkoxide용액
4. 금속-alkoxide용액의 농도는 금속의 농도가 1wt% ~ 50wt% ✓
5. 표면처리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200°C ~ 1000°C, ✓
시간은 1시간 ~ 20시간
6. 표면처리된 금속산화물의 두께는 1nm ~ 100nm ✓
7. 표면처리된 금속산화물에서 금속의 양은 0. % ~ 10% ✓

삼성전관(주)

4/F

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호이사
 운 명 자 : 지적재산그룹 이문규그룹장

12-18 10:55 FRI FROM:

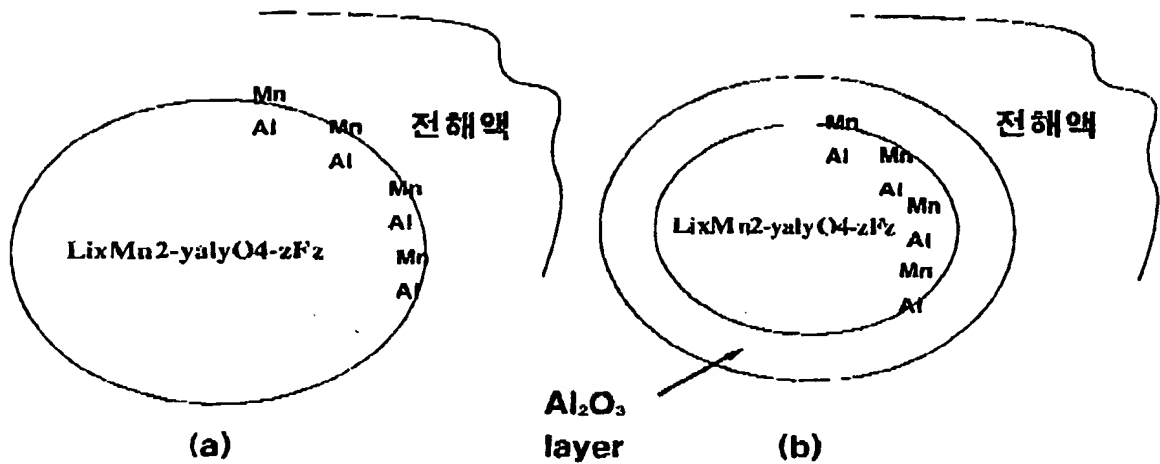
TO: 83007785025535254#

PAGE: 07

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃ 열처리 분말

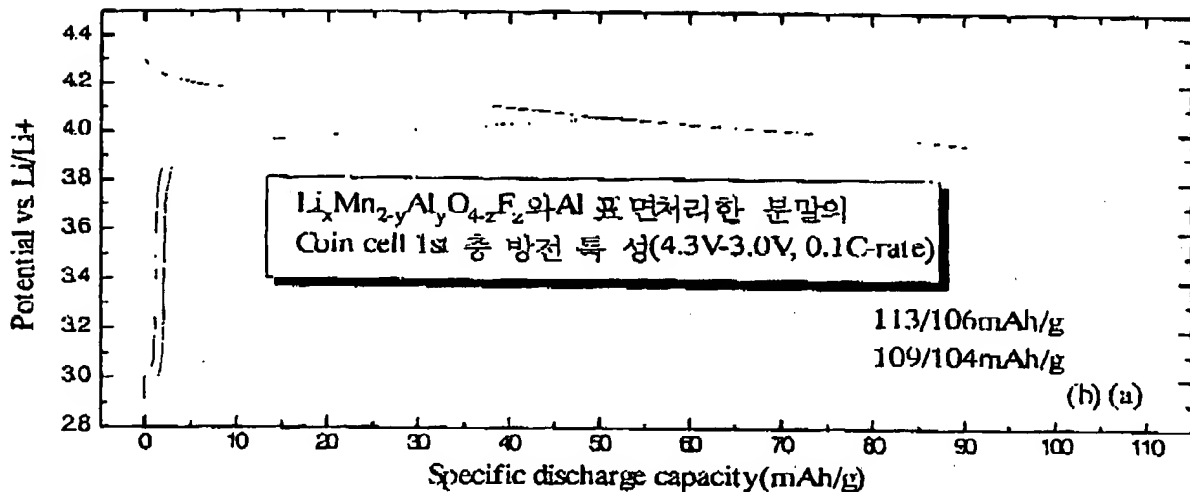


Fig Bellcore $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 분말과 이 분말의 표면을 Al-alkoxide 용액으로 표면처리한 후 300℃에서 열처리한 분말을 이용한 coin cell 1st cycle 충방전 특성 값과 (a) Bellcore $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 분말에 Al-alkoxide 용액으로 표면처리한 후 300℃에서

제 2도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-rate)

12-18 10:56 FRI FROM:

TO: 83007785025535254#

PAGE: 08

VII

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

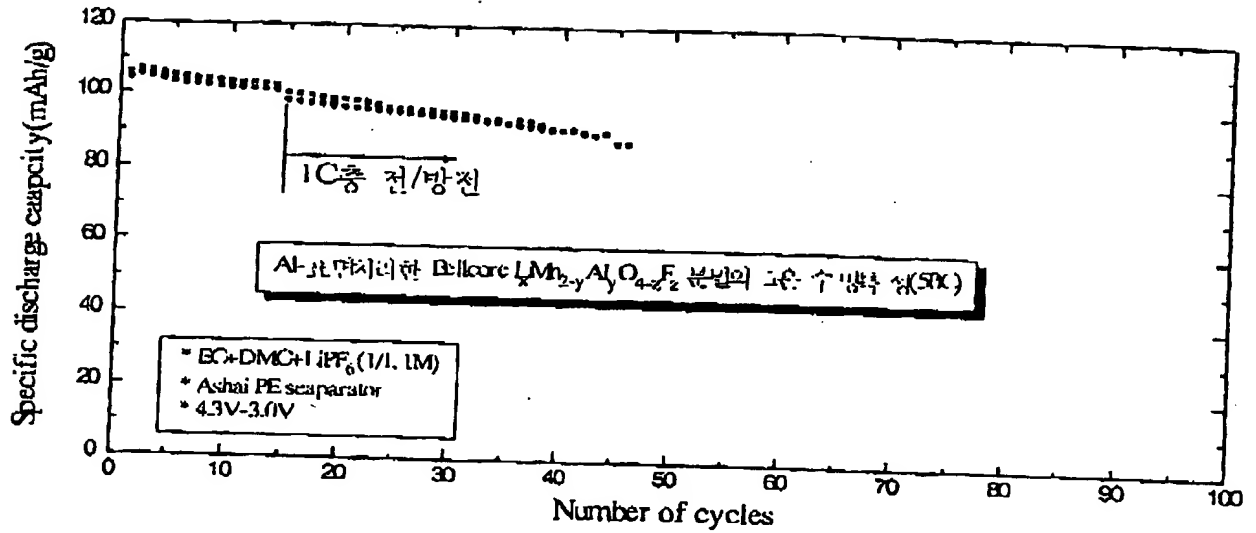


Fig. Bellcore $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 분말과 이 분말의 표면을 Al-alkoxide 용액으로 처리한 후 300°C에서 열처리한 분말의 고온(50°C)에서의 coin cell 수명 특성
 (a) blue: Not treatment (b) red: Al 표면처리 후 300°C 처리
 (■) (●)

제 3도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50°C)에서의 coin cell 중방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

1. Title of the invention: positive active material for Li-s condary battery			
2. Title of the related project: development of Li-secondary battery			
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24
Contact: 0147-560-3778			

Application of the invention or Utility

1. Title of the invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ with a solution of metal alkoxide, the $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ being used as a positive active material for a Li-secondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO_2 , LiMnO_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, and LiMnO_2 . Manganese-based materials such as LiMn_2O_4 or LiMnO_2 are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO_2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. LiNiO_2 is inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn_2O_4 is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn^{3+} ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore). The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH , Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

prepare a crystalline material. LiMn_2O_4 is prepared using LiOH and MnO_2 by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn_2O_4 can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn_2O_4 can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn_2O_4 .

4. Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn_2O_4 which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn_2O_4 which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

$y\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxid solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and b dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{1-z}\text{F}_z$ was used. The morphology of the active material was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As



shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a $\text{Al} - \text{F}$ structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ of Bellcore and an Al_2O_3 layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

1. New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ (M=at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2\text{-zFz}$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2\text{-zSz}$

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound with a spinel structure, such as $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4\text{-zFz}$ (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4\text{-zSz}$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000°C for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

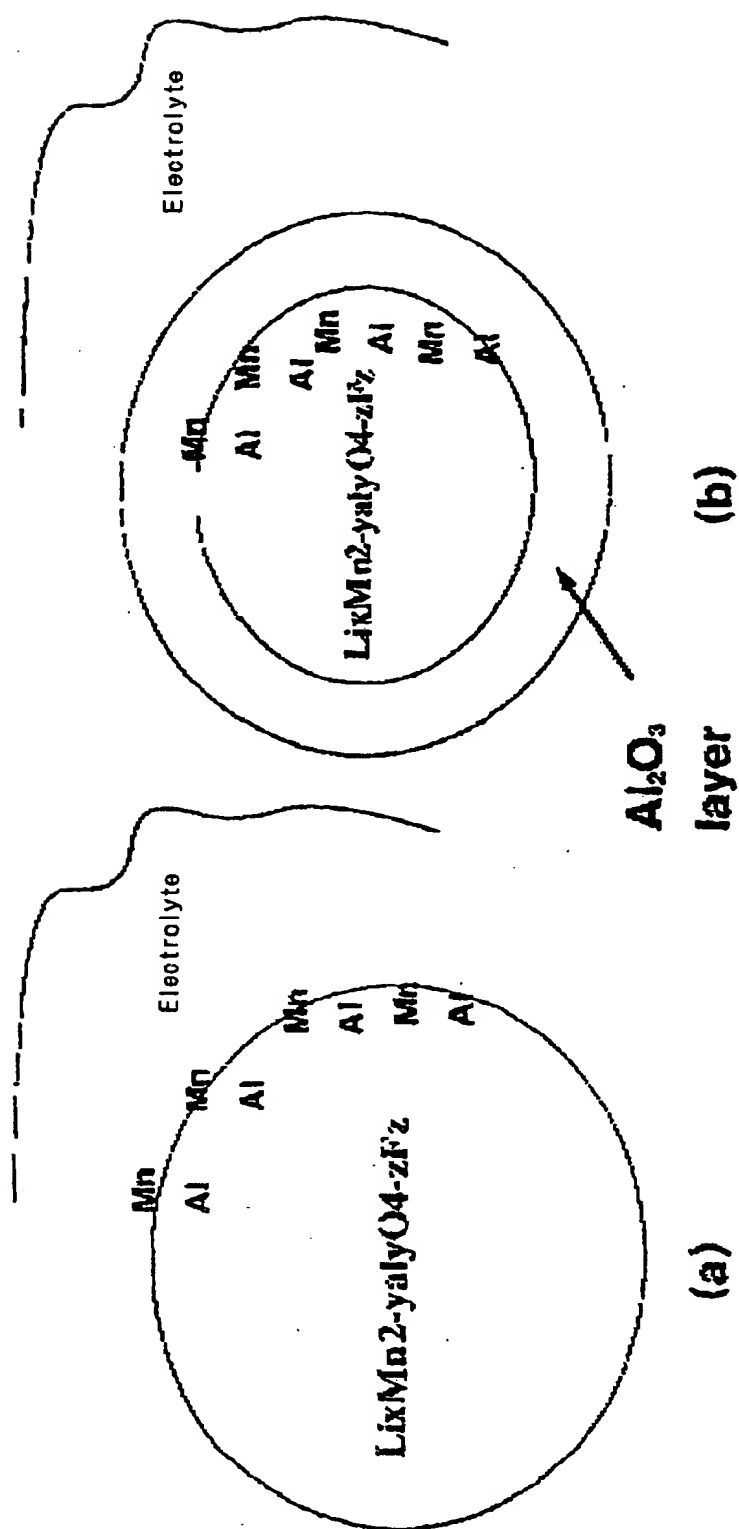


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-treating with Al and heat-treating at 300°C

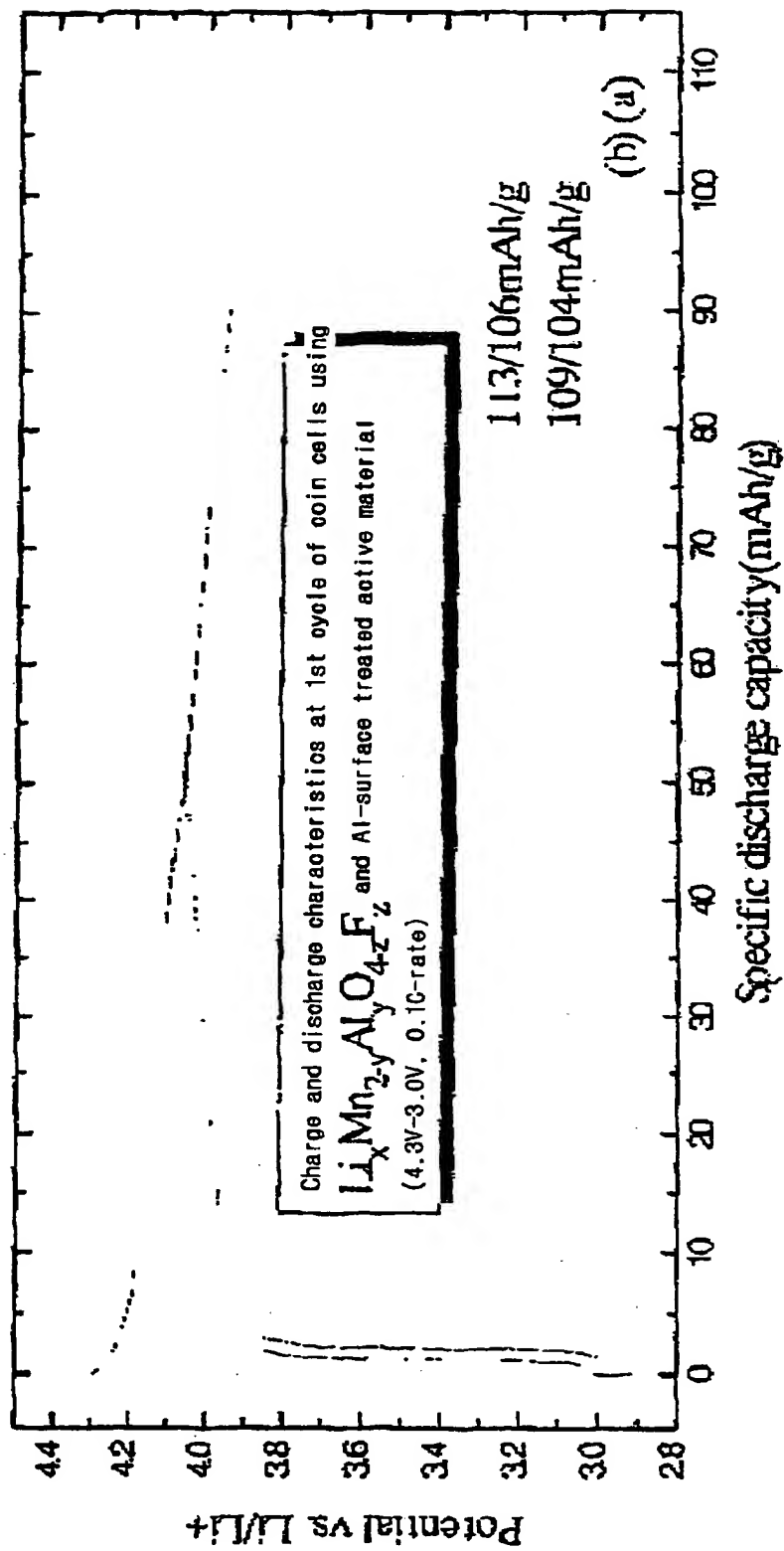


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Bellcore and Al-surface treated active material at high-temperature (50°C) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

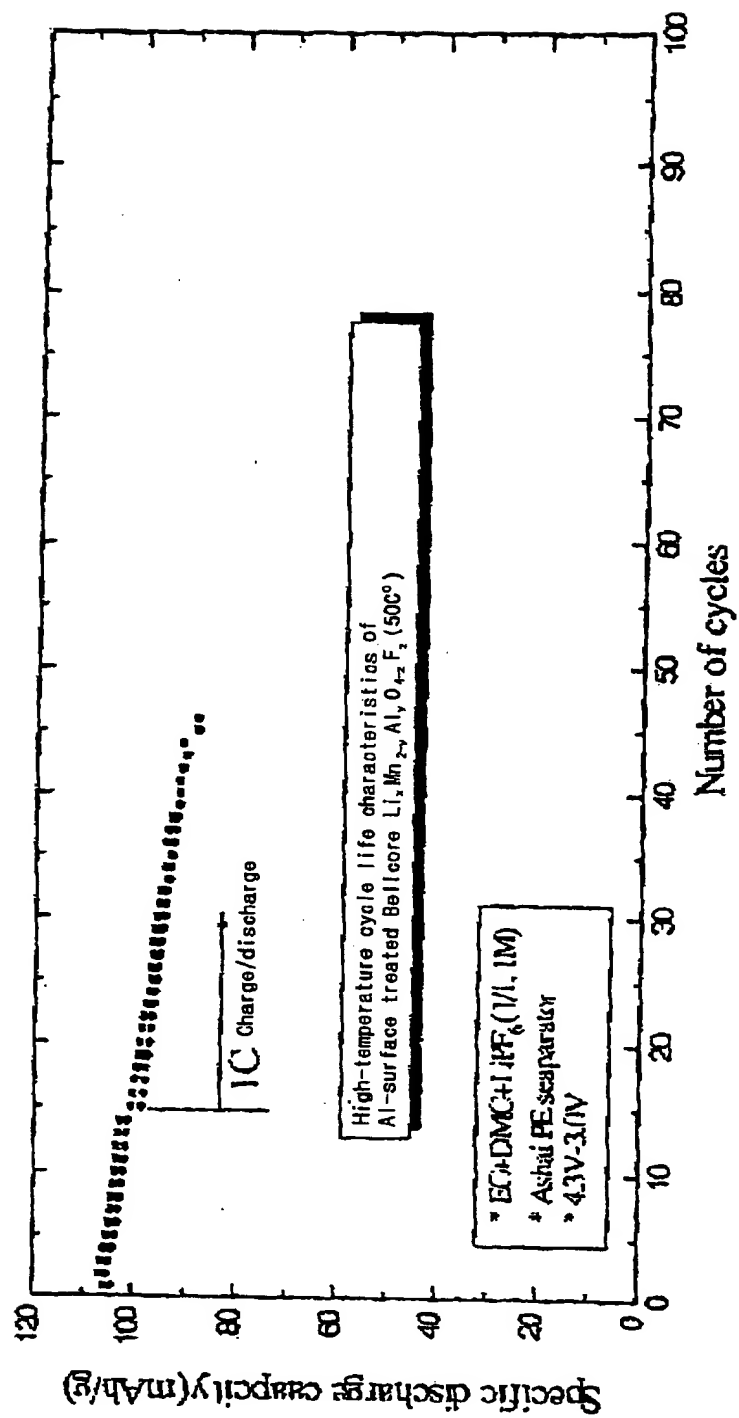


FIG. 3: High-temperature (50 °C) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material



RECEIVED
JUN 06 2003
TC 1700

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Ho-Jin Kweon, et al.

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: **POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR
RECHARGEABLE LITHIUM
BATTERY AND METHOD OF
PREPARING SAME**

Examiner: Dove, T.

Art Unit: 1745

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF HYUNG-GON NOH

I, Hyung-Gon Noh, hereby declare as follows:

1. I am a citizen of Korea.
2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
3. I am an Engineer for Samsung Display Devices Co., Ltd., 575, Sin-Dong, Paldal-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, Korea, Samsung Display Devices Co., Ltd., has an interest in the present application.
4. I hold a Ph.D.(1990) in Chemistry from the University of KAIST and a B.S. (1986) in Chemistry from the University of KAIST. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

5. I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October 29, 1999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean Application.

6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.

7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,

8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

Dated: 05/16, 2003

Noh Hyung Gon

Hyung-Gon Noh

Inventor

Cheonan Seongseong dong San 24

Chungcheongnam-do, Korea

12-18 10:53 FRI FROM:

TO: 877785025535254#

PAGE: 02
All



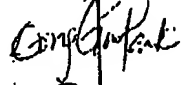

사용자: 전사원

발 명 신 고 서

대외비(보존기간:영구)

본 발명신고서 제출시 반드시 3부 제출함.

작성 : 1998년 12월 20일

I 발명자 기 세 력	1. 발명의 명칭 : Li-이차전지용 양극 활물질				
	2. 관련 과제명 : Li 이차전지용 양극 활물질 개발				
	다음 발명지 : 본 발명에 대하여 특허(登錄)을 받은 권리를 승계에譲渡합니다.				
	3. 발명지 (한국/한국/영문)	부서명/사번	주민등록번호	주 소	서명
	(1) 권호진 / 權 鎬 鎭	기술)에너지팀	640516-1047719	전인 삼성동 산 24번	   
	영문: Kweon Ho-jin	9712564		지	
	(2) 김군배 / 金 根 培	기술)에너지팀	610414-1093716	전인 삼성동 산 24번	
	영문: Kim Gun Bae	9405949		지	
	(3) 박동곤 / 朴 東 坤	사외	600302-1047517	숙명여자대학교	
	영문: Park Dong Gon			화학과	
(4) 노형곤 / 盧 亨 坤	기술)에너지팀	660627-1000617	전인 삼성동 산 24번		
영문: Noh Hyung Gon	9535673		지		
(5)	/				
영문:					
발명자 연락처 ☎ 0417 530 3778					
4. 관련 기술	당사 또는 타사의 선행기술 【관련 특허번호 및 사명명, 참고사항 등 기재】 1. Li 이차전지용 양극 활물질의 표면처리 관련 특허 참조 2. LiMn2O4 분말의 표면처리에 의한 고온 수명 특성 향상 등이 한국				
5. 심사 청구	<input type="checkbox"/> 1인원 <input type="checkbox"/> 출원후 검토 <input type="checkbox"/> 심사위시				
6. 해외 출원	<input type="checkbox"/> 안함 <input type="checkbox"/> 국내출원후 검토 <input checked="" type="checkbox"/> 진행(출원외망지: 미국, 미국, 한국, 유럽, 아시아)				
II. 발명 부서장	의견 새로운 Idea의 도출 및 이를 활용한 독창적이 우수한 내용의 특허인 것으로 판단됨 서명 : 김 군 배				
II 특 허 주 권 부 서	7. 처리 사항	<input type="checkbox"/> 출원 <input type="checkbox"/> 등록 (기재불비, 설명보완, 용어정리, 공식기증) <input type="checkbox"/> Know How			
	8. 세 인 번 호	(1998121801)			
	9. 신고시점유원				
	10. 담당 사				
	11. 특(사)인도원				
12. 대리인	<input type="checkbox"/> 박종민 <input type="checkbox"/> 유 미 <input type="checkbox"/> 이영필 <input type="checkbox"/> 기타()				
13. SDD분류 코드	14. 회 세 기 :				
15. 의 신					

삼성전관(주)

/5

 소유권자 : 기술본부장 정선휘 전무
 운 영 자 : 지적재산그룹 이문규 등

12-18 10:53 FRI FROM:

TO: 82-07785025535254#

PAGE: 03

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

✓ 특허수관부서에서 기재함.

※ 부분에 대해서만 발명자가 CHECK한 후 제출함.

제안번호:

평가항목		발명부서	특허부서
국내출원평가	(1) 새롭기 선 제품/기술 중 또는 단기(6개월)내 적용 향후 3년내 적용 예상 적용 계획 無	●	
	(2) 높기 신규·기본 발명(개념 발명 포함) 원 기술보다 개선된 발명 탄생 개선발명, 착상 아이디어	●	
	(3) 선행기술 (해외출원시 필수) 선행자료(특허, 논문, 도면 등) 3개 이상 첨부 선행자료(특허, 논문, 도면 등) 1개 이상 첨부 선행자료 첨부 無	●	
	(4) 발명종류 제품(물건), 제품+방법, 제품+방법+장치 방법, 방법+장치 일반 장치(설비)	●	
	◇ 의견 :		
국내출원평가결과[특허부서]		A, B, C, D, 출원불가 심사결과 有 / 無	

※ 국내출원평가결과 C, D건은 국내출원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음.

해외출원평가 (국내평가 A, B건)	
해외평가 등급	A, B, C, D(해외출원위함)
해외출원 대상국	1 개국
참고사항	

[참고: 해외평가등급은 출원국가 선정과 관련됨]

본 제안건의 상기 평가결과와 같이 출원을 진행함.

년 월 일

발명부서
삼성전관(주)(서명) / 특허부서
2/5

(서명)

소유권자: 기술기획팀장 김홍진호이사
운영자: 지적재산그룹 이은규그룹장

12-18 10:53 FRI FROM:

TO: 87907785025535254#

PAGE: 04

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

발명 · 고안의 명세서

1. 발명 · 고안의 명칭 (발명의 내용을 간명하게 기재할 것)

Li-이차전지의 양극 활물질로 사용되고 있는 $\text{LiMn}_2\text{-xAl}_x\text{O}_4\text{-yF}_y$ 의 분말에 금속 alkoxide용액은 이용하여 표면처리 함으로써 상수분해성, 특히, 고온수분 특성 향상을 목적으로 함.

2. 발명 · 고안의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 통상의 기술을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 발명 · 고안의 목적, 구성, 작용 및 효과를 상세하게 기재하되, 지면이 부족하면 항목별로 A4용지에 추가 기재할 것)

1차전지는 음극재료로(anode)로 Li-금속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 양극(cathode)재료로는 chalcogenide 합금물을 사용하고 있다. Li-금속을 사용할 경우 dendrite의 형상으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 양극재료로는 Li-금속 대신 탄소재료로 대체되어 가고 있으며, 양극 재료로는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$, LiMnO_2 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다. LiMnO_2 , $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 의 Mn-계 전극 물질은 안정하기는 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력에 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있으며, LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 갖으며, 현재 Sony사에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 cathode 전극물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 cathode 전극물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다. 특히, LiMn_2O_4 는 방전용량은 비교적 나은 전극물질에 비하여 저온이나 전지 system의 안정성, Mn의 환경친화성 등으로 인하여 차세대 대형 저지에서 가장 유망한 양극 활물질 재료로 주목되고 있다. 그러나 spinel Mn-계인 단점으로는 고온에서 Mn^{2+} ion의 전해액에 대한 용출문제에 의해 수명감소가 문제가 되고 있다. (본 특허에서는 Us patent No. 5759720과 565746-15에서 제시한 고온용, 상수분, 특히 고온 수분특성이 양호한 Bellcore의 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4\text{-zf}_z$ 분말을 이용하여 고온 수분 특성을 더욱 향상시켜 주후 1V 등과 같은 내형저지에 사용할 목적으로 금속-alkoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새로운 성질을 갖는 금속 alkoxide coated $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4\text{-zf}_z$ 의 부품을 합성하여 고온 수분 특성을 더욱 향상시켰다.)

3. 종래기술의 설명

(종래기술의 내용, 문제점을 기재하되 도면을 참조하면서 설명함이 바람직하고 관련된 문헌, 공부 등이 있으며 반드시 표기할 것)

일반적으로 전극 물질과 같은 복합금속산화물들의 합성은 전통적으로 원소산화물들을 조절하는 고상방법에 의존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 연속소결공정을 이용하여 1단계(400-580℃)에서는 LiOH와 Ni산화물과 Co산화물을 반응시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780℃)에서는 워진된 결정성물질들을 합성하는 공정을 취하였다. 또한 LiMnO_2 전극물질의 경우도 LiOH와 MnO_2 등과 같은 금속산화물을 위에서 언급한 고상반응에 의하여 합성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 복합금속산화물 전극을 제조하는 방법은 상당히 복잡하고 많은 설비와 공정을 가치는 방법으로서 합성시 많은 단점을 내포하고 있다. 또한 기존의 복합금속산화물 합성법은 합성온도가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입자의 형상(morphology)이나 표면 특성(표면적, 기공크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리적 성질은 전지의 전기화학적 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법의 다변화를 꾀하여 조절할 필요가 있다. 또한 이와같은 방법으로는 표면 구조 및 형상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 전기화학적 특성 향상에 대한 연구가 집결한 것으로 판단된다. (또한 LiMnO_2 를 사용하는 Li-이차전지의 경우의 특별한 문제점으로 지적되고 있는 것들은 상시온 사용시, 또는 고온상태에서의 작동시 Mn^{2+} ion의 용출 문제로 인한 방출 및 수분의 감소 문제를 언급할 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다면 LiMnO_2 의 사용에 의한 내형 이차전지의 문제는 상당히 줄어줄 수 있을 것이라고 생각된다. (전기자동차, 1V의 저력원으로 사용가능성) 이러한 특성을 향상시키고서 1V의 용량을 1.5배로 크게하여 합성하거나 최근에는 spinel 구조의 oxygen의 일부들이므로 치환하여 고온수분 특성을 향상시키는 등의 노력을 하고 있다.

발명전관(부)

3/5

소유권자 : 기술기획팀 김홍진씨
 준 영 자 : 지적재산그룹 이윤규그룹장

12-18 10:54 FRI FROM:

TO: 83007785025535254#

PAGE: 05

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

4. 발명·고안의 상세한 구성 및 사용설명

(본발명의 도면을 작성 인용부호를 인용하면서 발명의 상세한 구성 즉 실시예를 작성할 때 기재하되, 다른 내안 속 다른 실시예가 있으면 빠짐없이 기술할 것. 단 제소방법의 공전수준에 따라 변경될 것)
(실시예 1)

환경친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 후후 Li-이차전지 대용전지 분야의 양극 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMn_xO_y 전극물질의 방전용량(discharge capacity)향상과, 고출조건(High C-rate) 및 장수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 같은 방법으로 Li-이차전지용 전극물질을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcore에서 구입한 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충방전 특성을 평가하여 본 실시예와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말을 Al isopropoxide 분말과 ethanol을 100℃ 정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt% 농도의 Al isopropoxide 용액을 제조하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분말의 부피와 동일 부피의 Al isopropoxide 용액을 첨가하여 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말의 표면을 모두 적신(wetting) 후 건조시켜 300℃에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형상을 변화시킨 분말을 제조하였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정구조를 분석하였다. 이 분말을 이종 도전재로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KA-1300(4wt%)를 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin type의 half cell을 구성한 후 상온(25℃)과 고온(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성한 전극 활물질의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C~0.1C, 0.2C~0.2C, 0.5C~0.5C, 1C~1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

(실시예 2)

환경친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 후후 Li-이차전지 대용전지 분야의 양극 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMn_xO_y 전극물질의 방전용량(discharge capacity)향상과, 고출조건(High C-rate) 및 장수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 같은 방법으로 Li-이차전지용 전극물질을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcore에서 구입한 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충방전 특성을 평가하여 본 실시예와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말을 Al isopropoxide 분말과 ethanol을 100℃ 정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt% 농도의 Al isopropoxide 용액을 제조하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분말의 부피와 동일 부피의 Al isopropoxide 용액을 첨가하여 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 의 분말의 표면을 모두 적신(wetting) 후 건조시켜 300℃에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형상을 변화시킨 분말을 제조하였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정구조를 분석하였다. 이 분말을 이종 도전재로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)를 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin type의 half cell을 구성한 후 상온(25℃)과 고온(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성한 전극 활물질의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C~0.1C, 0.2C~0.2C, 0.5C~0.5C, 1C~1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

12-18 10:55 FRI FROM:

A11

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

(비교예 1)

다음과 같은 방법으로 전기화학적 특성과 물리화학적 특성 변화를 측정하여 실시예와 비교하여 부었다. Bellcore의 $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{Al}_y\text{O}_4$ 분말을 사용하였으며 3M으로 형상을 관측하였고, XRD로 결정구조를 분석하였다. 이 물질을 이온 전도체로 Super P를 사용하고 binder로 PVDF를 사용하였으며, NMP 용액을 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin cell type의 전지를 구성한 후 상온(25°C)과 고온(50°C)의 두 가지 조건에서 실시예와 동일 조건으로 전기화학적 특성을 평가하였다.

5. 발명·고안의 효과

(발명에 의하여 발생하는 특유의 효과를 항목별로 구체적으로 기재하되, 설명시 또는 검정치가 있으면 본 발명에서 힘입은 분말과 Bellcore분말의 구조적인 차이점을 그러므로 나타내면 도 1과 같이 나타낼 수 있으며, 이러한 결과는 발명자의 선행특허 결과를 citation하면 충분히 예측 가능할 것으로 판단된다. 즉 도 1에서 보는 바와 같이 Bellcore 분말에서의 surface의 위외각에 이러한 $\text{Mn}-\text{O}$ 구조로 되어 있어 Mn이 전해액과 contact를 하여 고온에서의 전기화학적 증발성 평가시 Mn의 전해액에 대한 용출현상으로 수명 특성이 나빠지는 것으로 생각되나 본 특허에서 힘입은 Bellcore의 $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{Al}_y\text{O}_4-z\text{F}_z$ 분말이 갖는 특성을 모두 만족시키면서 미세구조를 살펴보면, 분말 최외각을 약 10nm에서 100nm두께의 Al_2O_3 layer가 균일하게 둘러싸고(신축원인 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 표면처리 특허 참조) 있어 Mn과 전해액과의 contact를 막을 수 있어 전해액에 대한 Mn의 용출 현상은 최대한 억제할 수 있어 고온에서 Mn의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수명 열화 특성을 극복할 수 있었다. 고온에서의 초기 용출 특성인 즉 1회성도 떨어지는 특성을 나타내니 coin cell 50cycle 후의 수명 특성은 40% 이상 (50cycle 수명 실험이 끝나면 data를 다시 version-up하여 보내겠음) 향상되는 것으로 보아 Al-alkoxide용액에 의한 표면처리의 효과는 Mn의 전해액에 대한 용출의 억제심을 감소화 시킬 수 있어 후속 EV등에 적용할 것으로 기대되는 대용전지에서 그 기대효과는 상당히 클 것으로 기대됨.

6. claims

1. Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Mg, Fe, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2-z\text{F}_z$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Mg, Fe, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2-z\text{S}_z$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Mg, Fe, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속)들과 같은 3V급 Li-이차전지에 사용되는 Mn의 복합금속산화물 또는 chalcogenide화합물과 $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{MyO}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{MyO}_4$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Fe, Mg, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{MyO}_4-z\text{F}_z$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Fe, Mg, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_2-y\text{MyO}_4-z\text{S}_z$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Fe, Mg, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속)들과 같은 spinel구조를 갖는 Mn의 복합금속산화물 또는 chalcogenide화합물로서 소량 또는 대량 EV용 Li-이차전지용 양극 활물질로 사용되는 분말의 표면처리한 새로운 Li-이차전지용 양극 활물질(이것은 Bellcore 특허의 조항대로 하였으며 함)
2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용액을 이용한 방법
3. 금속-alkoxide용액으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxide, Ti-alkoxide, Al-alkoxide용액을 사용, 그 중 가장 적합한 것은 Al-alkoxide용액
4. 금속-alkoxide용액의 농도는 금속의 농도가 1wt% ~ 50wt% ✓
5. 표면처리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200°C ~ 1000°C, ✓
시간은 1시간 ~ 20시간
6. 표면처리된 금속산화물의 두께는 1nm ~ 100nm ✓
7. 표면처리된 금속산화물에서 금속의 양은 0. % ~ 10% ✓

상상전관(주)

4/F

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호이사
문명자 : 지적재산그룹 이문규그룹장

12-18 10:55 FRI FROM:

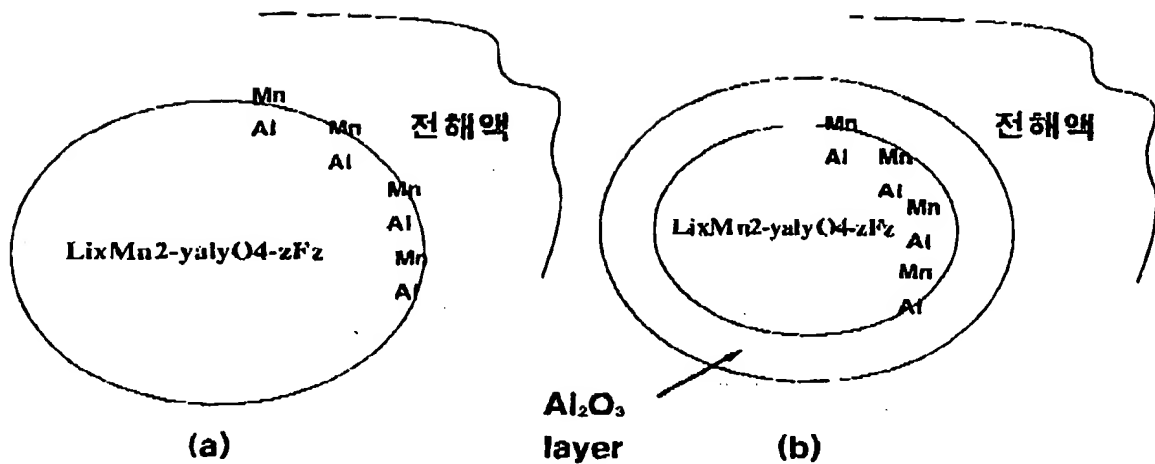
TO: 83007785025535254#

PAGE: 07

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃ 열처리 분말

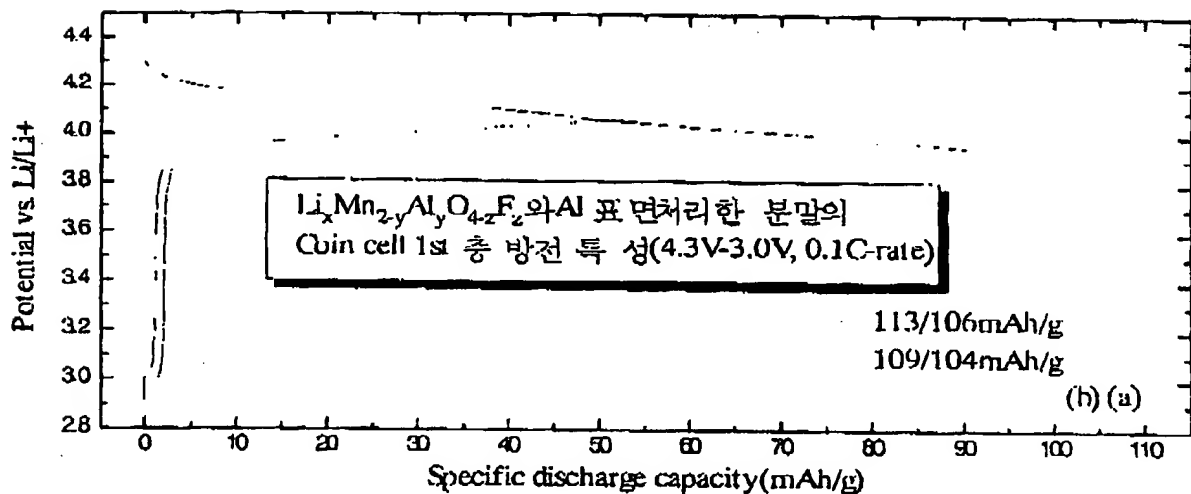


Fig. Bellcore $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 분말과 이 분말의 표면을 Al-alkoxide 용액으로 표면처리한 후 300℃에 열처리한 분말을 이용한 coin cell 1st cycle 총 방전 특성 그래프 (a) Bellcore $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (b) (a) 분말에 Al-alkoxide 용액으로 표면처리한 후 300℃에 열처리한 분말

제 2도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 1st 총방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-rate)

12-18 10:56 FRI FROM:

TO: 83007785025535254#

PAGE: 08

VII

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

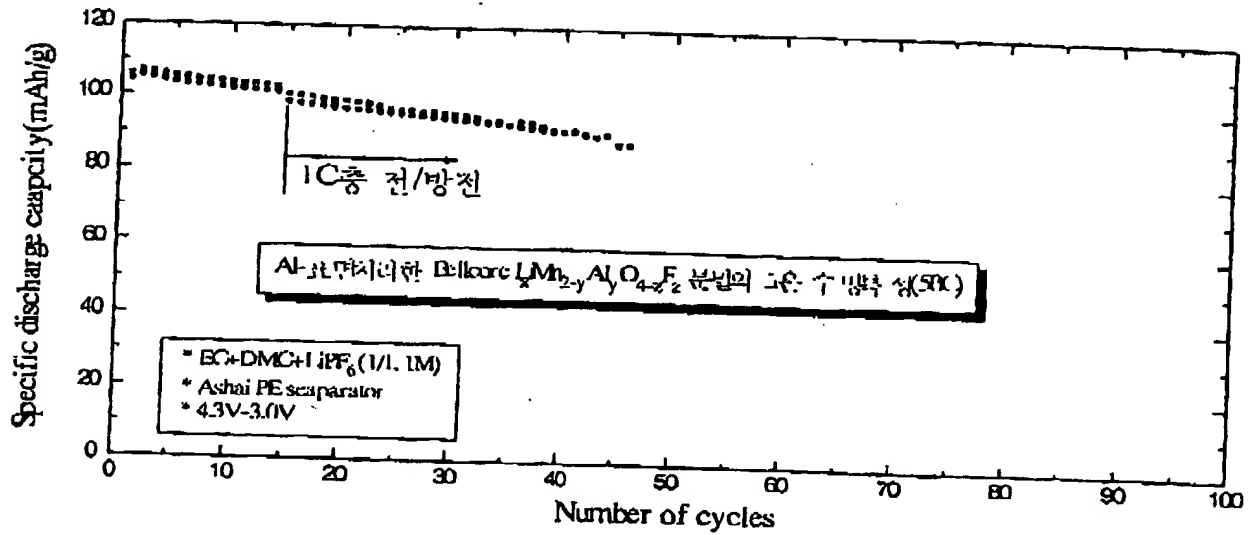


Fig. Bellcore $\text{LiMn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-x}\text{F}_2$ 분말과 이 분말의 표면을 Al-alkoxide 용액으로 처리한 후 300°C에서 열처리한 분말의 고온(50°C)에서의 coin cell 수명 특성
 (a) blue: No treatment (b) red: Al 표면처리 후 300°C 처리
 (■) (●)

제 3도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50°C)에서의 coin cell 중방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

1. Title of the invention: positive active material for Li-secondary battery			
2. Title of the related project: development of Li-secondary battery			
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24
Contact: 0147-560-3778			

Application of the invention or Utility**1. Title of the invention or utility**

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ with a solution of metal alkoxide, the $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ being used as a positive active material for a Li-secondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO_2 , LiMnO_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, and LiMnO_2 . Manganese-based materials such as LiMn_2O_4 or LiMnO_2 are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO_2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. LiNiO_2 is inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn_2O_4 is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn^{4+} ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH , Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

prepare a crystalline material. LiMn_2O_4 is prepared using LiOH and MnO_2 by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn_2O_4 can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn_2O_4 can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn_2O_4 .

4. Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn_2O_4 which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn_2O_4 which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

$y\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxid solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and then dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{1-z}\text{F}_z$ was used. The morphology of the active material was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As



shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ of Bellcore and an Al_2O_3 layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

1. New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ (M=at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{Sz}$

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, F, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound with a spinel structure, such as $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4\text{-zFz}$ (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4\text{-zSz}$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000°C for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

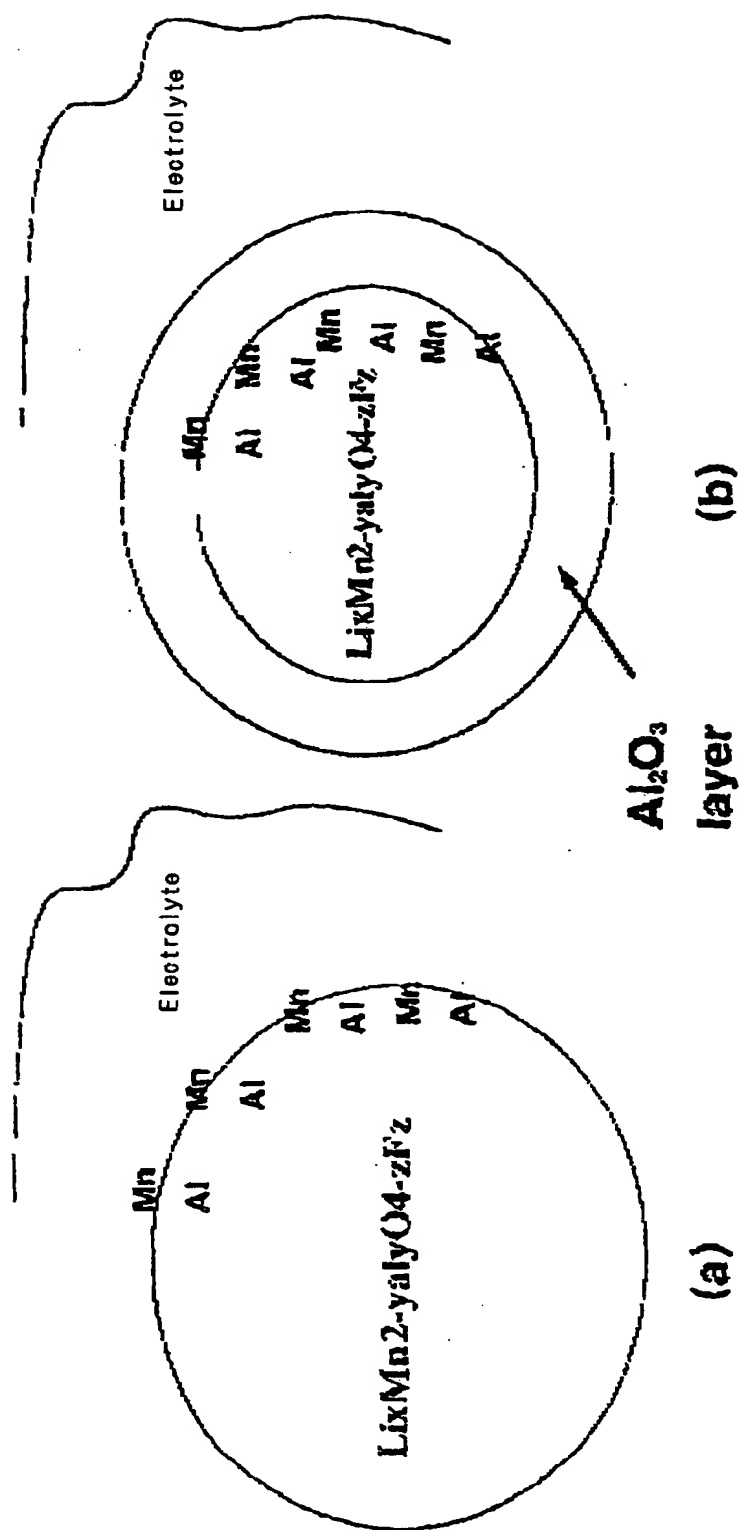


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-treating with Al and heat-treating at 300°C

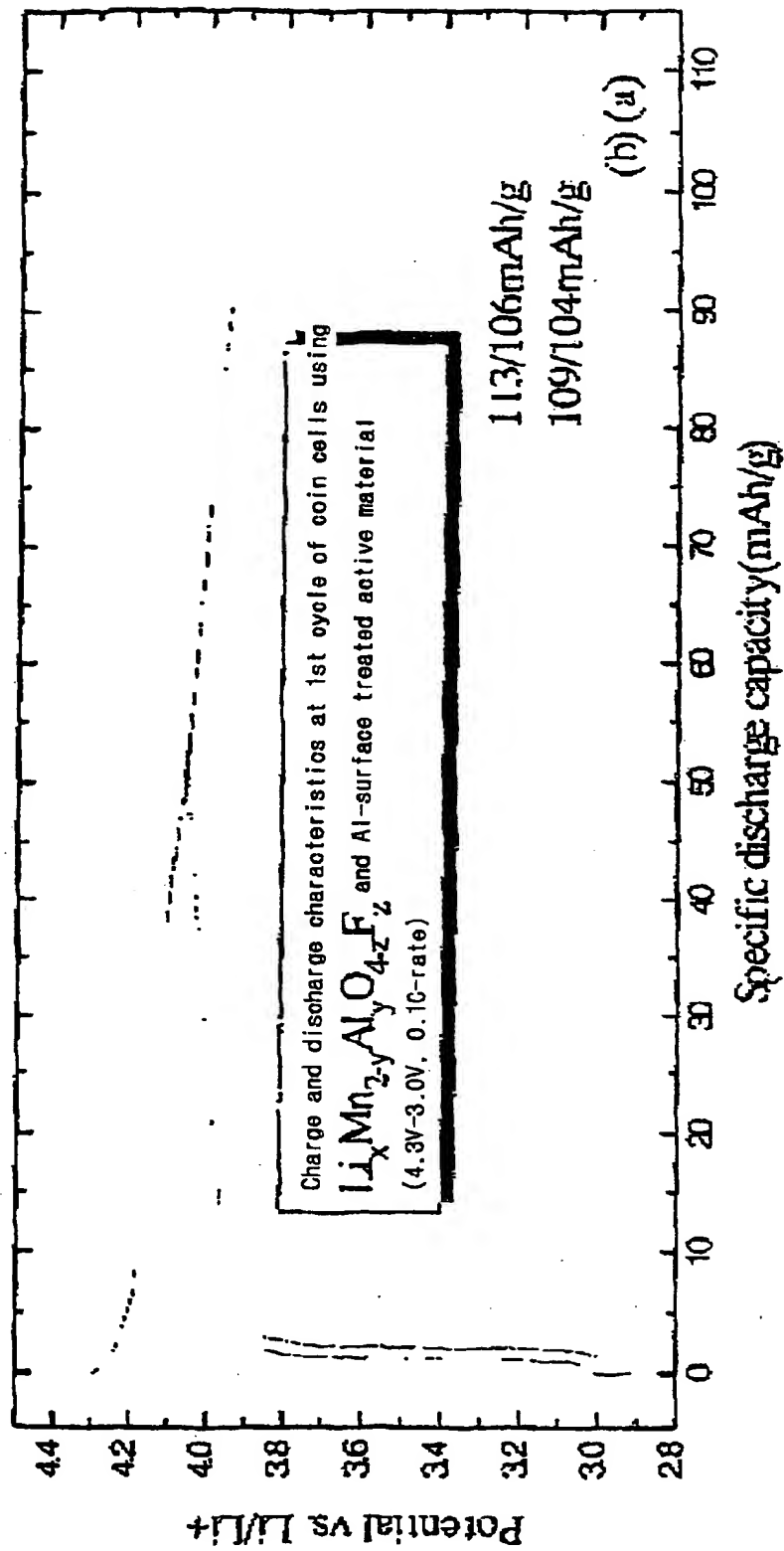


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Bellcore and Al-surface treated active material at high-temperature (50°C) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

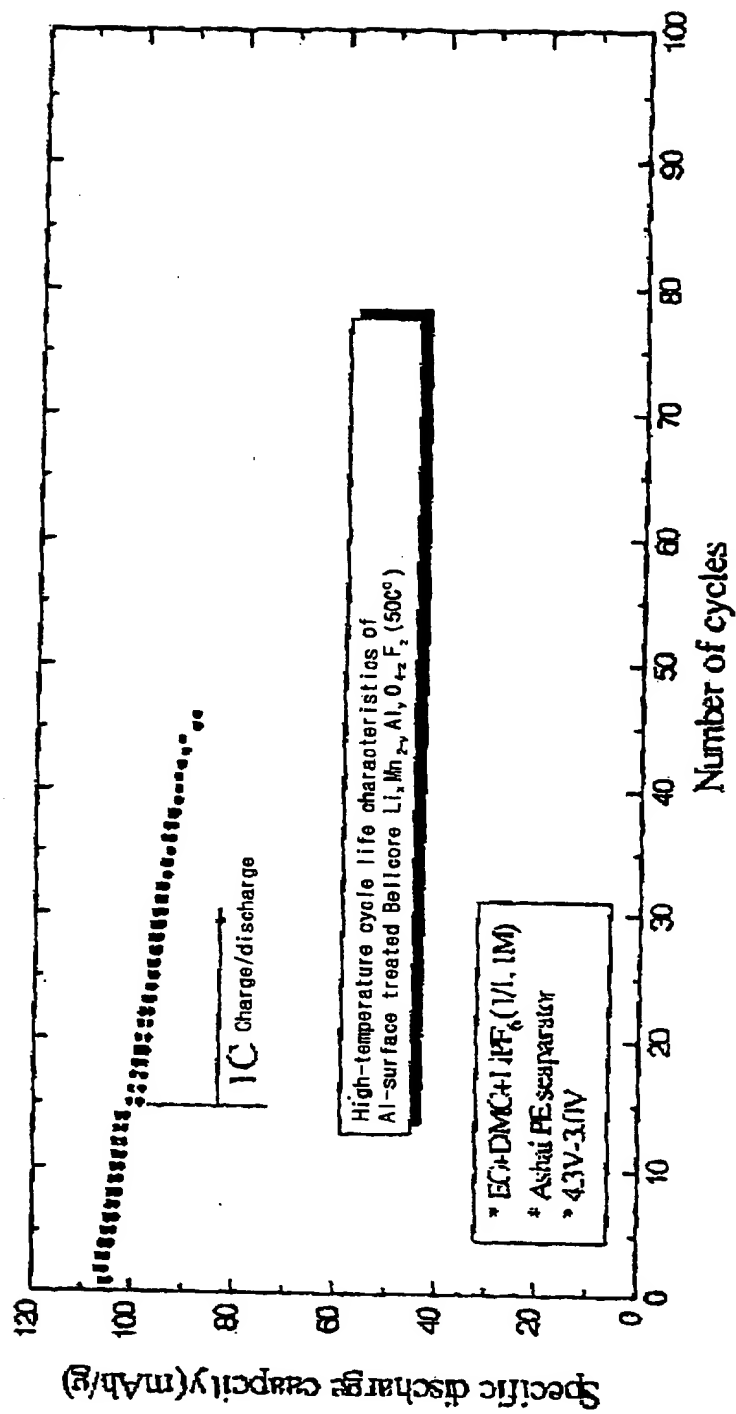


FIG. 3: High-temperature (50 °C) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material



RECEIVED

JUN 06 2003

TC 1700

Attorney's Docket No.: 003364P021

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Ho-Jin Kweon, et al.

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: **POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR
RECHARGEABLE LITHIUM
BATTERY AND METHOD OF
PREPARING SAME**

Examiner: Dove, T.

Art Unit: 1745

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF DONG-GON PARK

I, Dong-Gon Park, hereby declare as follows:

1. I am a citizen of Korea.
2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
3. I am a Professor for Sookmyung Women's University 53-12, Cheongpa-dong, 2-ga, Yongsan-Ku, Seoul, Korea, Sookmyung Women's University has an interest in the present application.
4. I hold a Ph.D.(1993) in Chemistry from the Cornell University and a B.S. (1982) in Chemistry from the Korea University. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

5. I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October 29, 1999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean Application.

6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.

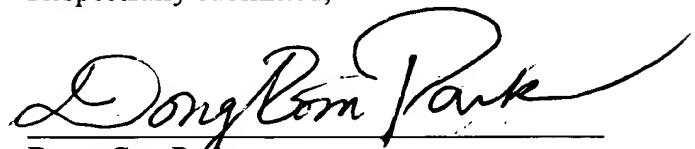
7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,

8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

Dated: 05/16, 2003

A handwritten signature in black ink, reading "Dong Gon Park", written over a horizontal line.

Dong-Gon Park
Inventor
Sookmyung Women's University
Cheongpa-dong 2-ga
Yongsan-ku
Seoul, Korea

12-18 10:53 FRI FROM:

TO: 82-07785025535254#

PAGE: 03

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

✓ 특허수관투시에서 기재함.

※ 부분에 대해서만 발명자가 CHECK한 후 제출함.

제원번호:

평가항목		발명부서	특허부서
국내출원평가	(1) 새롭기 새롭기유종 또는 더기간(6개월)내 적용 향후 3년내 적용 예상 적용 계획 無	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	(2) 높기 신규·기본 발명(개념 발명 포함) 원 기술보다 개선된 발명 진순 개선발명, 착상 아이디어	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	(3) 선행기술 (해외출원시필수) 선행자료(특허, 논문, 도면 등) 3개 이상 첨부 선행시료(특허, 논문, 도면 등) 1개 이상 첨부 선행자료 첨부 無	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	(4) 발명종류 제품(물건), 제품+방법, 제품+방법+장치 방법, 방법+장치 일반 장치(설비)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	◇ 의견 :		
→ 국내출원평가결과[특허부서] : A, B, C, D, 출원불가 심사결과 : 유 / 無			

※ 국내출원평가결과 C,D건은 국내출원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음.

해외출원평가 (국내평가 A,B건)			
해외평가 등급	A, B, C, D(해외출원인만)		
해외출원 대상국	1 개국		
참고사항			

[참고: 해외평가등급은 출원국가 선정과 관련됨]

본 제안건은 상기 평가결과와 같이 출원을 진행함.

년 월 일

발명부서
삼성전관(주)(서명) / 특허부서
2/5

(서명)

소유권자 : 기술기획팀장 김동진호이사
운영자 : 지적재산그룹 이은규그룹장

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

발명 · 고안의 명세서

1. 발명 · 고안의 명칭 (발명의 내용을 간명하게 기재할 것)

Li-이차전지의 양극 활물질로 사용되고 있는 $\text{LiMn}_2\text{-xAlyO}_4\text{-yFy}$ 의 분말에 금속 alkoxide용액을 이용하여 코팅처리 함으로써 상수분 특성, 특히, 고온수분 특성 향상을 목적으로 함.

2. 발명 · 고안의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 통상의 기술을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 발명 · 고안의 목적, 구성, 작용 및 효과를 상세하게 기재하되, 지면이 부족하면 항목별로 A4용지에 추가 기재할 것)

Li-이차전지는 음극재료로(anode)로 Li-금속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 양극(cathode)재료로는 chalcogenide 합화물을 사용하고 있다. Li-금속을 사용한 경우 dendrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 양극재료로는 Li-금속 대신 탄소재료로 대체되어 가고 있으며, 양극 재료로는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, LiMnO_2 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다. LiMnO_2 , LiMnO_2 의 Mn-계 전극 물질은 안정성도 좋고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력에 있는 물질이기는 하나, 양극이 작다는 단점을 가지고 있으며, LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 cathode 전극물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 cathode 전극물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 안정성하기 어려운 단점을 안고 있다. 특히, LiMn_2O_4 는 방전용량은 비교적 나쁜 전극물질에 비하여 저온이나 진공 system의 안정성, Mn의 환경친화성등으로 인하여 차세대 대형 저지에서 가장 유망한 양극 활물질 재료로 주목되고 있다. 그러나 spinel Mn-계 전극물질로서는 고온에서 Mn^{2+} ion의 전해액에 대한 용출문제로 인해 수명감소가 문제가 되고 있다. (본 특허에서는 Us patent No. 5759720과 5774615에서 제시한 고온상, 상수분, 특히 고온 수분특성이 양호한 Bellcore의 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_2\text{O}_4\text{-zF}_2$ 분말을 이용하여 고온 수분 특성을 더욱 향상시켜 주후 1V 등과 같은 내열저지에 사용할 목적으로 금속-alkoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새로운 성질을 갖는 금속 alkoxide coated $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_2\text{O}_4\text{-zF}_2$ 의 부품을 합성하여 고온 수분 특성을 더욱 향상시켰다.)

3. 종래기술의 설명

(종래기술의 내용, 문제점을 기재하되 도면을 참조하면서 설명함이 바람직하고 관련된 문헌, 공부 등이 있으며 반드시 표기할 것)

일반적으로 전극 물질과 같은 복합금속산화물들의 합성은 전통적으로 원소산화물들을 조절하는 고상방법에 의존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 연속소결공정을 이용하여 1단계(400-580°C)에서는 LiOH와 Ni산화물과 Co산화물을 반응시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780°C)에서는 완전한 결정성물질을 합성하는 공정을 취하였다. 또한 LiMnO_2 전극물질의 경우도 LiOH와 MnO_2 등과 같은 금속산화물을 위에서 언급한 고상방법에 의하여 합성하는 방법이 취해왔다. 이처럼 기존의 복합금속산화물 전극을 제조하는 방법은 상당히 복잡하고 많은 설비의 공정을 가치는 방법으로서 합성시 많은 단점을 내포하고 있다. 또한 기존의 복합금속산화물 합성공정 합성온도가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입자의 형상(morphology)이나 표면 특성(표면적, 기공크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리적 성질은 전지의 전기화학 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법의 다변화를 꾀하여 조절할 필요가 있다. 또한 이와같은 방법으로는 표면 구조 및 형상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 전기화학 특성 향상에 대한 연구가 집결한 것으로 판단된다. (또한 LiMnO_2 를 사용하는 Li-이차전지의 경우의 특별한 문제점으로 지적되고 있는 것들은 상시간 사용시, 또는 고온상태에서의 작동시 Mn^{2+} ion의 용출 문제로 인한 방열 및 수분의 흡수 문제를 언급할 수 있는데 이러한 문제만 해결된다면 LiMnO_2 의 사용에 의한 내열 이차전지의 문제는 상당히 줄어들 수 있을 것이라고 생각된다. (전기자동차, 1V의 저전력으로 사용가능성) 이러한 특성을 향상시키고자 Li의 양함을 1보다 크게하여 합성하거나 최근에는 spinel 구조의 oxygen의 일부를 F로 치환하여 고온수분 특성을 향상시키는 등의 노력을 하고 있다.

발명전관(주)

3/5

소유권자 : 기술기획팀 김홍진, 이시
출원자 : 지력재삼그룹 이윤규, 김홍진

12-18 10:54 FRI FROM:

TO: 83207785025535254#

PAGE: 05

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

4. 발명·고안의 상세한 구성 및 사용설명

(본발명의 두면은 식성 인용부호를 인용하면서 발명의 상세한 구성 즉 실시예를 식성내 상세 기재하되, 다른 내안 속 다른 실시예가 있으면 빠짐없이 기술할 것. 단 제소방법은 공전수준에 따라 설명할 것)
(실시예 1)

환경친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 후후 Li-이차전지 대형전지 분야의 양극 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMn_2O_4 전극물질의 방전용량(discharge capacity)향상과, 고율조건(High C-rate) 및 저수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 같은 방법으로 Li-이차전지용 전극물질을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcore에서 구입한 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4\text{-x}_2$ 의 분말을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충방전 특성을 평가하여 본 실시예와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4\text{-x}_2$ 의 분말을 Al isopropoxide 분말과 ethanol을 100℃ 정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt% 농도의 Al isopropoxide 용액을 제조하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분말의 부피와 동일 부피의 Al isopropoxide 용액을 첨가하여 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4\text{-x}_2$ 의 분말의 표면을 모두 적신(wetting) 후 건조시켜 300℃에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형상을 변화시킨 분말을 제조하였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정구조를 분석하였다. 이 분말을 이종 도전재로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)를 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin type의 half cell을 구성한 후 상온(25℃)과 고온(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성한 전극 활물질의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C→0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5C, 1C→1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

(실시예 2)

환경친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 후후 Li-이차전지 대형전지 분야의 양극 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMn_2O_4 전극물질의 방전용량(discharge capacity)향상과, 고율조건(High C-rate) 및 저수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 같은 방법으로 Li-이차전지용 전극물질을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcore에서 구입한 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4\text{-x}_2$ 의 분말을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충방전 특성을 평가하여 본 실시예와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4\text{-x}_2$ 의 분말을 Al isopropoxide 분말과 ethanol을 100℃ 정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt% 농도의 Al isopropoxide 용액을 제조하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분말의 부피와 동일 부피의 Al isopropoxide 용액을 첨가하여 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4\text{-x}_2$ 의 분말의 표면을 모두 적신(wetting) 후 건조시켜 500℃에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형상을 변화시킨 분말을 제조하였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정구조를 분석하였다. 이 분말을 이종 도전재로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)를 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin type의 half cell을 구성한 후 상온(25℃)과 고온(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성한 전극 활물질의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C→0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5C, 1C→1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

(비교예 1)

다음과 같은 방법으로 전기화학적 특성과 물리화학적 특성 변화를 측정하여 실시예와 비교하여 주었다. Bellcore의 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{yAl}_x\text{O}_4$ 및 분말을 사용하였으며 SEM으로 형상을 관찰하였고, XRD로 결정구조를 분석하였다. 이 물질의 이온 전도체로 Super P를 사용하고 binder로 PVDF를 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin cell type의 전지를 구성한 후 상온(25°C)과 고온(50°C)의 두 가지 조건에서 실시예와 동일한 조건으로 전기화학적 특성을 평가하였다.

5. 발명 - 고안의 효과

(발명에 의하여 발생한 특유의 효과를 항목별로 구체적으로 기재하되, 실시예 또는 경험치가 있으면

본 발명에서 합성한 분말과 Bellcore분말의 구조적인 차이점을 그림으로 나타내면 도 1과 같이 나타낼 수 있으며, 이러한 결과는 발명자의 선행특허 결과를 citation하면 충분히 예측 가능할 것으로 판단된다. 즉 도 1에서 보는 바와 같이 Bellcore 분말에서의 surface의 수외각에 이러한 $\text{Mn}-\text{O}$ 구조로 되어 있어 Mn이 전해액과 contact를 하여 고온에서의 전기화학적 촉발성 평가시 Mn의 전해액에 대한 용출현상으로 수명 특성이 나빠지는 것으로 생각되나 본 특허에서 합성한 $\text{Al}-\text{F}$ 분말은 Bellcore의 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{yAl}_x\text{O}_4$ -2% 분말이 갖는 특성을 모두 만족시키면서 미세구조를 살펴보면, 분말 최외각을 약 10nm에서 100nm두께의 Al_2O_3 layer가 균일하게 둘러싸고(신축원인 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 표면처리 특허 참조) 있어 Mn과 전해액과의 contact를 막을 수 있어 전해액에 대한 Mn의 용출 현상은 최대한 억제할 수 있어 고온에서 Mn의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수명 열화 특성을 극복할 수 있었다. 고온에서의 초기 촉발전 특성은 약 1%정도 떨어지는 특성을 나타내나 coin cell 50cycle 후의 수명 특성은 40이상 (50cycle 수명 실험이 끝나면 data를 다시 version-up하여 보내겠음) 향상되는 것으로 보아 Al-alkoxide용액에 의한 표면처리의 효과는 Mn의 전해액에 대한 용출의 억제임을 시사할 수 있어 후속 EV등에 이용할 것으로 기대되는 대용량에서 그 기대효과는 상당히 클 것으로 기대됨.

6. claims

1. Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Mg, Fe, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2 \cdot z\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Mg, Fe, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2 \cdot z\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Mg, Fe, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속)들과 같은 3V급 Li-이차전지에 사용되는 Mn의 복합금속산화물 또는 chalcogenide화합물과 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{yAl}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{yMyO}_4$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Fe, Mg, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{yMyO}_4 \cdot z\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Fe, Mg, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{yMyO}_4 \cdot z\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Al, Co, Cr, Fe, Mg, La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속)들과 같은 spinel구조를 갖는 Mn의 복합금속산화물 또는 chalcogenide 화합물로써 소량 또는 대량 EV용 Li-이차전지용 양극 활물질로 사용되는 분말의 표면처리한 새로운 Li-이차전지용 양극 활물질(x, y, z 는 Bellcore 특허의 조성대로 하였으며, 합)
2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용액을 이용한 방법
3. 금속-alkoxide용액으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxide, Ti-alkoxide, Al-alkoxide용액을 사용, 그 중 가장 적합한 것은 Al-alkoxide용액
4. 금속-alkoxide용액의 농도는 금속의 농도가 1wt% ~ 50wt% ✓
5. 표면처리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200°C ~ 1000°C, ✓
시간은 1시간 ~ 20시간
6. 표면처리된 금속산화물의 두께는 1nm ~ 100nm ✓
7. 표면처리된 금속산화물에서 금속의 양은 0. % ~ 10%, ✓

삼성전관(주)

4/1

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호이사
운명자 : 지적재산부 이문규그룹장

12-18 10:55 FRI FROM:

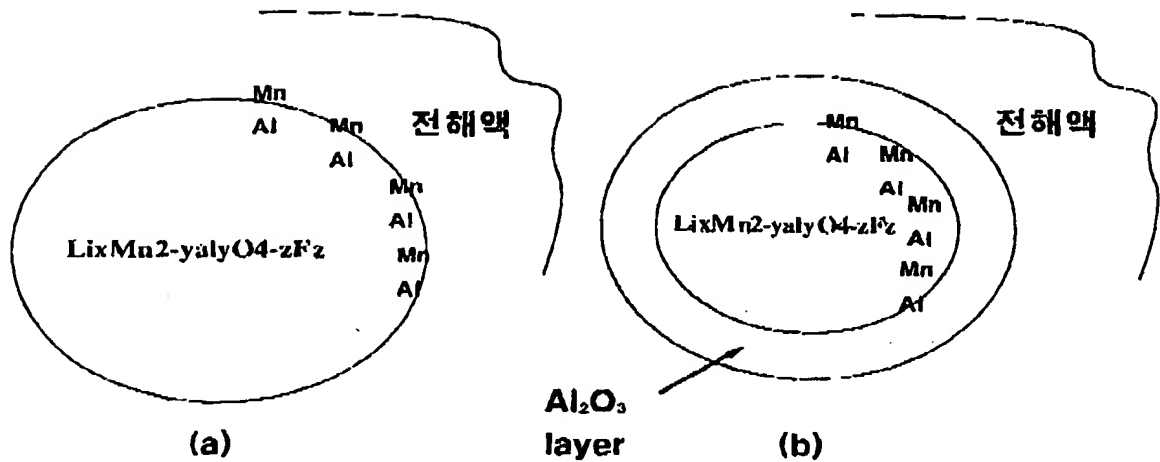
TO: 83007785025535254#

PAGE: 07

All

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃ 열처리 분말

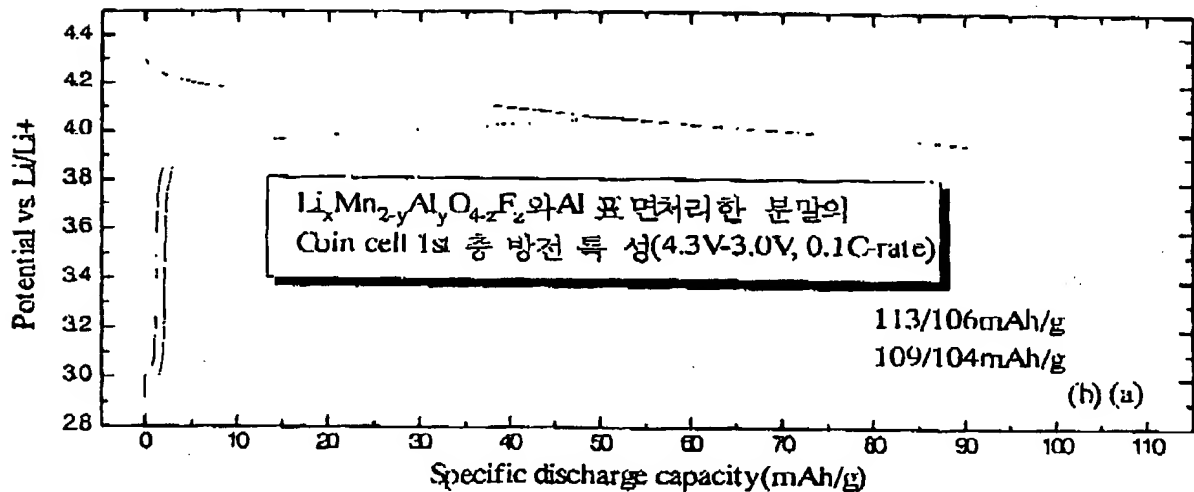


Fig Bellcore $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ 분말과 이 분말의 표면을 Al-alkoxide 용액으로 표면처리한 후 300℃에서 열처리한 분말을 이용한 coin cell 1st cycle 충방전 특성 값과 (a) Bellcore $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ (b)(a) 분말에 Al-alkoxide 용액으로 표면처리한 후 300℃ 열처리

제 2도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 1st 충방전 특성 (4.3V-3.0V, 0.1C-rate)

12-18 10:56 FRI FROM:

TO: 83007785025535254#

PAGE: 08

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

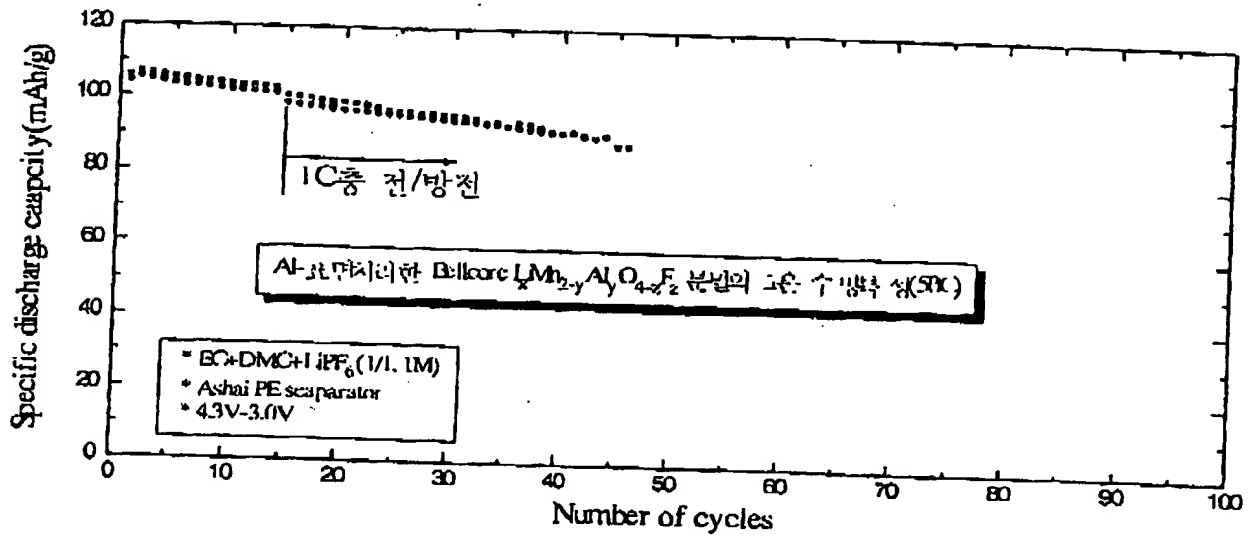


Fig Bellcore $\text{LiMn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-x}\text{F}_2$ 분말과 이 분말의 표면을 Al-alkoxide 용액으로 처리한 후 300℃에서 열처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 수명; 심 (a) blue: No treatment (b) red: Al 표면처리 후 300℃처리 (■) (●)

제 3도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 충방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

1. Title of the invention: positive active material for Li-secondary battery			
2. Title of the related project: development of Li-secondary battery			
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24
Contact: 0147-560-3778			

Application of the invention or Utility**1. Title of the invention or utility**

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ with a solution of metal alkoxide, the $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ being used as a positive active material for a Li-secondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO_2 , LiMnO_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, and LiMnO_2 . Manganese-based materials such as LiMn_2O_4 or LiMnO_2 are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO_2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. LiNiO_2 is inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn_2O_4 is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn^{4+} ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore). The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH , Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

prepare a crystalline material. LiMn_2O_4 is prepared using LiOH and MnO_2 by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn_2O_4 can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn_2O_4 can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn_2O_4 .

4. Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn_2O_4 which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn_2O_4 which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

$y\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxid solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{1-z}\text{F}_z$ was used. The morphology of the active material was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As

$\text{Mn} - \text{O}$

shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a $\text{Al} - \text{F}$ structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ of Bellcore and an Al_2O_3 layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see. the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

1. New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ (M=at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{Sz}$

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound with a spin I structure, such as $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$ (M= at least on metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4\text{-zFz}$ (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4\text{-zSz}$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000°C for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

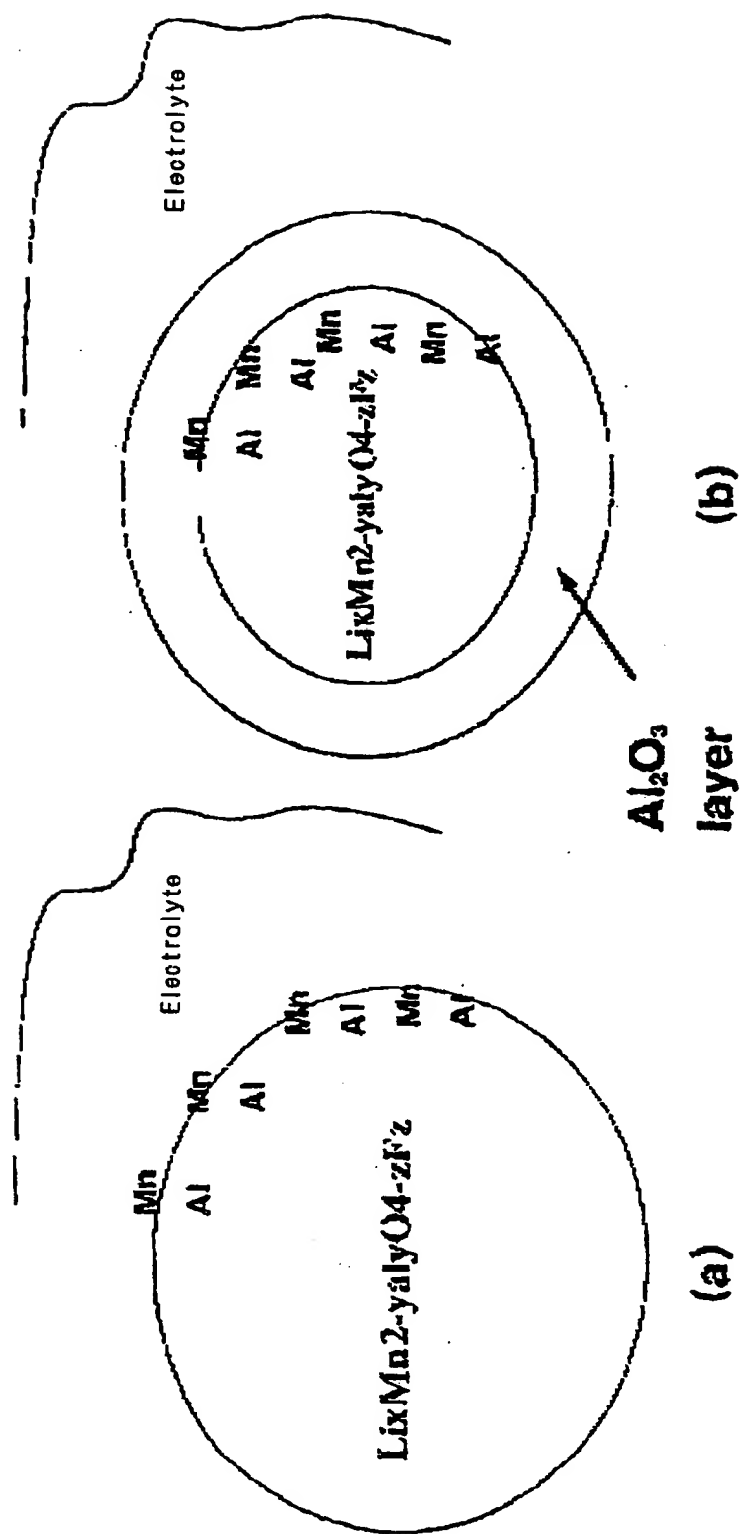


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-treating with Al and heat-treating at 300 °C

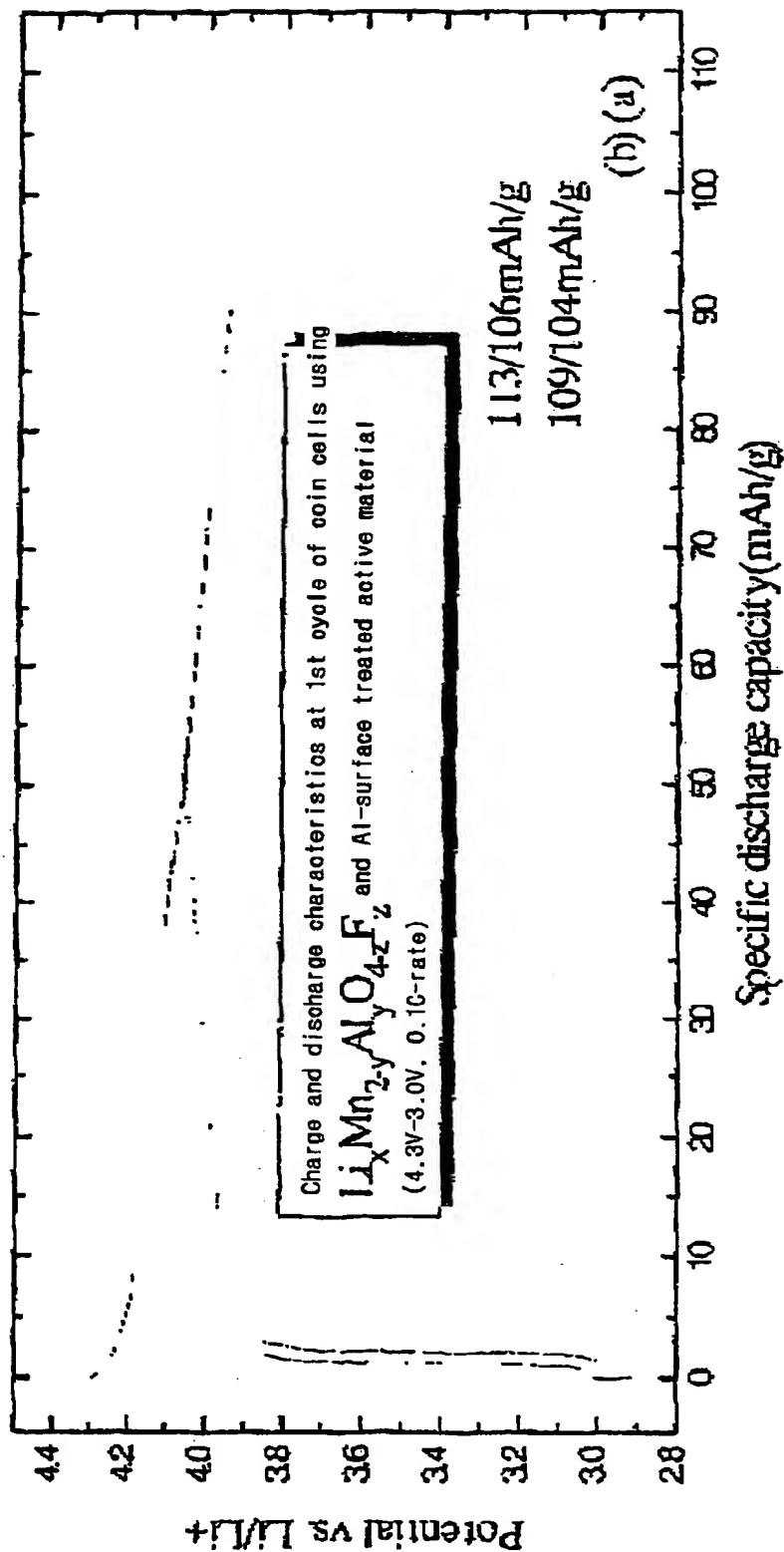


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Belcore and Al-surface treated active material at high-temperature (50°C) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

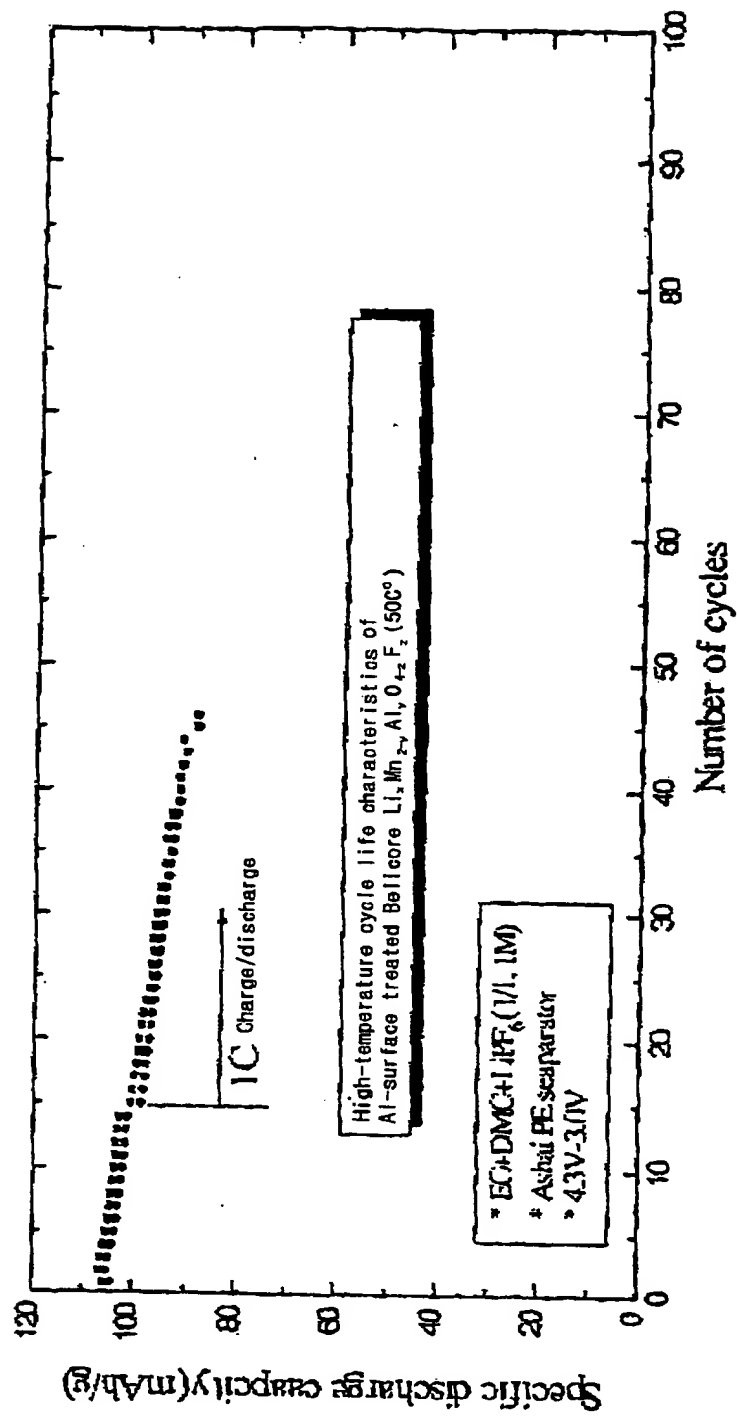


FIG. 3: High-temperature (50 °C) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material



RECEIVED
JUN 06 2003
TC 1700

Attorney's Docket No.: 003364P021

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Ho-Jin Kweon, et al.

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: **POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR
RECHARGEABLE LITHIUM
BATTERY AND METHOD OF
PREPARING SAME**

Examiner: Dove, T.

Art Unit: 1745

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF GEUN-BAE KIM

I, Geun-Bae Kim, hereby declare as follows:

1. I am a citizen of Korea.
2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
3. I am an Engineer for Samsung Display Devices Co., Ltd., 575, Sin-Dong, Paldal-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, Korea, Samsung Display Devices Co., Ltd., has an interest in the present application.
4. I hold a Ph.D.(1990) in Chemistry from the Seoul National University and a B.S. (1986) in Chemistry from the Seoul National University. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

5. I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October 29, 1999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean Application.

6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.


7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,

8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

Dated: 05/16, 2003



Geun-Bae Kim
Inventor
Cheonan Seongseong dong San 24
Chungcheongnam-do, Korea

12-18 10:53 FRI FROM:

TO: 8707785025535254#

PAGE: 03

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

✓ 특허수관투시에서 기재함.

※ 부분에 대해서만 발명자가 CHECK한 후 제출함.

제원번호:

평가항목		발명부서	특허부서
국내출원평가	(1) 제출 이유 선 제품 이유 중 또는 단기(6개월)내 적용 향후 3년내 적용 예상 적용 계획 無	<input checked="" type="checkbox"/>	
	(2) 특허성 신규·기존 발명(개념 발명 포함) 원 기술보다 개선된 발명 탄생 개선발명, 착상 아이디어	<input checked="" type="checkbox"/>	
	(3) 선행 기술 (해외출원시 필수) 선행자료(특허, 논문, 도면 등) 3개 이상 첨부 선행시료(특허, 논문, 도면 등) 1개 이상 첨부 선행자료 첨부 無	<input checked="" type="checkbox"/>	
	(4) 발명 종류 제품(물건), 제품+방법, 제품+방법+장치 방법, 방법+장치 일반 장치(설비)	<input checked="" type="checkbox"/>	
	◇ 의견 :		
→ 국내출원평가결과[특허부서] A, B, C, D, 출원불가		심사결과	有 / 無

※ 국내출원평가결과 C,D건은 국내출원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음.

해외출원평가 (국내평가 A,B건)	
해외평가 등급	A, B, C, D(해외출원인만)
해외출원 대상국	1 개국
참고사항	

[참고: 해외평가등급은 출원국가 선정과 관련됨]

본 제안건은 상기 평가결과와 같이 출원을 진행함.

년 월 일

발명부서
삼성전관(주)(서명) / 특허부서
2/5

(서명)

소유권자: 기술기획팀장 김홍진호이사
운영자: 지적재산그룹 이윤규그룹장

12-18 10:53 FRI FROM:

TO: 87907785025535254#

PAGE: 04

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

발명 · 고안의 명세서

1. 발명 · 고안의 명칭 (발명의 내용을 간명하게 기재할 것)

Li-이차전지의 양극 활물질로 사용되고 있는 $\text{LiMn}_2\text{-xAlyO}_4\text{-yFy}$ 의 분말에 금속 alkoxide용액을 이용하여 코팅처리 함으로써 상수명 특성, 특히, 고온수명 특성 향상을 목적으로 함.

2. 발명 · 고안의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 통상의 기술을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 발명 · 고안의 목적, 구성

작용 및 효과를 상세하게 기재하되, 지면이 부족하면 항목별로 A4용지에 추가 기재할 것)

Li-이차전지는 음극재료로(anode)로 Li-금속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 양극(cathode)재료로는 chalcogenide 합화물을 사용하고 있다. Li-금속을 사용할 경우 dendrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 양극재료로는 Li-금속 대신 탄소재료로 대체되어 가고 있으며, 양극 재료로는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, LiMnO_2 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다. LiMnO_2 , LiMnO_2 등의 Mn-계 전극 물질은 안정하기는 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력에 있는 물질이기는 하나, 양방이 작디는 단점을 가지고 있으며, LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성등 보이며, 현재 Sony사에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 cathode 전극물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 cathode 전극물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 안정하기가 어려운 단점을 내포하고 있다. 특히, LiMn_2O_4 는 방전용량은 비교적 다른 전극물질에 비하여 적으나 전지 system의 안정성, Mn의 환경친화성등으로 인하여 차세대 대형 전지에서 가장 유망한 양극 활물질 재료로 주목되고 있다. 그러나 spinel Mn-계인 전지로서는 고온에서 Mn^{2+} ion의 전해액에 대한 용출문제로 인해 수명감소가 문제가 되고 있다. (본 특허에서는 Us patent No. 5759720과 56574615에서 제시한 고온방, 상수명, 특히 고온 수명특성이 양호한 Bellcore의 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_2\text{O}_4\text{-zfz}$ 분말을 이용하여 고온 수명 특성을 더욱 향상시켜 주며 IV 등과 같은 내형전지에 사용할 목적으로 금속-alkoxide용액으로 표면처리된 실시하여 새로운 성질을 갖는 금속 alkoxide coated $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_2\text{O}_4\text{-zfz}$ 의 부밀을 합성하여 고온 수명 특성을 더욱 향상시켰다.)

3. 종래기술의 설명

(종래기술의 내용, 문제점을 기재하되 도면을 참조하면서 설명함이 바람직하고 관련된 문헌, 공부 등이 있으며 반드시 표기할 것)

일반적으로 전극 물질과 같은 복합금속산화물들의 합성은 전통적으로 원소산화물들을 조절하는 고상방법에 의존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 연속소결공정을 이용하여 1단계(400-580℃)에서는 LiOH 와 Ni산화물과 Co산화물을 반응시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780℃)에서는 완전한 결정성물질을 합성하는 공정을 취하였다. 또한 LiMnO_2 전극물질의 경우도 LiOH 와 MnO_2 등과 같은 금속산화물을 위에서 언급한 고상반응에 의하여 합성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 복합금속산화물 전극을 제조하는 방법으로 합성된 복합하고 높은 열안정성과 공정을 기치는 방법으로서 합성시 많은 단점을 내포하고 있다. 또한 기존의 복합금속산화물 합성공정 합성온도가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입자의 형상(morphology)이나 표면 특성(표면적, 기공크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리적 성질은 전지의 전기화학 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법의 다변화를 꾀하여 조절할 필요가 있다. 또한 이와같은 방법으로는 표면 구조 및 형상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 전기 화학적 특성 향상에 대한 연구가 집결한 것으로 판단된다. (또한 LiMnO_2 를 사용하는 Li-이차전지의 경우의 특별한 문제점으로 지적되고 있는 것들은 상시간 사용시, 또는 고온상태에서의 작동시 Mn^{2+} ion의 용출 문제로 인한 방열 및 수명의 감소 문제를 언급할 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다면 LiMnO_2 의 사용에 의한 내형 이차전지의 문제는 상당히 줄어줄 수 있을 것이라고 생각된다. (전기자동차, IV의 저력원으로 사용가능성) 이러한 특성을 향상시키고자 하는 영향을 보다 크게하여 합성하거나 최근에는 spinel 구조의 oxygen의 일부를 F 로 치환하여 고온수명 특성을 향상시키는 등의 노력을 하고 있다.

발명전관(주)

3/5

소유권자 : 기술기획팀 김홍진교이시
출원자 : 지적재산그룹 이윤규그룹장

12-18 10:54 FRI FROM:

TO: 83207785025535254#

PAGE: 05

All

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

4. 발명·고안의 상세한 구성 및 사용설명

(본 발명의 두면을 서정 인용부호를 인용하면서 발명의 상세한 구성 즉 실시예를 서술한 것에 기재하되, 다른 내의 속 다른 실시예가 있으면 빠짐없이 기술할 것. 단 제조방법은 공전수준에 따라 설명할 것)
(실시예 1)

환경친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 후후 Li-이차전지 대형전지 분야의 양극 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMn_2O_4 전극물질의 방전용량(discharge capacity)향상과, 고율조건(High C-rate) 및 저수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 같은 방법으로 Li-이차전지용 전극물질을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcore에서 구입한 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4$ 의 분말을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충방전 특성을 평가하여 본 실시예와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4$ 의 분말을 Al isopropoxide 분말과 ethanol을 100℃ 정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt% 농도의 Al isopropoxide 용액을 제조하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분말의 부피와 동일 부피의 Al isopropoxide 용액을 첨가하여 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4$ 의 분말의 표면을 모두 적신(wetting) 후 건조시켜 300℃에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형상을 변화시킨 분말을 제조하였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, 제1)로 결정구조를 분석하였다. 이 분말을 이송 도전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)를 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin type의 half cell을 구성한 후 상온(25℃)과 고온(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성한 전극 활물질의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C~0.1C, 0.2C~0.2C, 0.5C~0.5C, 1C~1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

(실시예 2)

환경친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 후후 Li-이차전지 대형전지 분야의 양극 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMn_2O_4 전극물질의 방전용량(discharge capacity)향상과, 고율조건(High C-rate) 및 저수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 같은 방법으로 Li-이차전지용 전극물질을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcore에서 구입한 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4$ 의 분말을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충방전 특성을 평가하여 본 실시예와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4$ 의 분말을 Al isopropoxide 분말과 ethanol을 100℃ 정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt% 농도의 Al isopropoxide 용액을 제조하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분말의 부피와 동일 부피의 Al isopropoxide 용액을 첨가하여 $\text{LiMn}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4$ 의 분말의 표면을 모두 적신(wetting) 후 건조시켜 300℃에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형상을 변화시킨 분말을 제조하였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, 제1)로 결정구조를 분석하였다. 이 분말을 이송 도전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)를 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin type의 half cell을 구성한 후 상온(25℃)과 고온(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성한 전극 활물질의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C~0.1C, 0.2C~0.2C, 0.5C~0.5C, 1C~1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

12-18 10:55 FRI FROM:

TO: 83007785025535254#

PAGE: 06

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

(비교예 1)

다음과 같은 방법으로 전기화학적 특성과 물리화학적 특성 변화를 측정하여 실시예와 비교하여 부었다. Bellcore의 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{yAl}_x\text{O}_4$ 분말을 사용하였으며 3M으로 형성될 권하여 있고, 제1)로 결정구조를 분석하였다. 이 물질의 이온 전도체로 Super P를 사용하고 binder로 PVDF를 사용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전극 극판으로 제조한 후 Li-금속을 대극으로 사용하여 coin cell type의 전지를 구성한 후 상온(25°C)과 고온(50°C)의 두 가지 조건에서 실시예와 동일한 조건으로 전기화학적 특성을 평가하였다.

5. 발명·고안의 효과

(발명에 의하여 발생하는 특유의 효과를 항목별로 구체적으로 기재하되, 설명시 모든 항목치가 있으면 본 발명에서 실시한 분말과 Bellcore분말의 구조적인 차이점을 그러므로 나타내면 도 1과 같이 나타낼 수 있으며, 이러한 결과는 발명자의 선행특허 결과를 citation하면 충분히 예측 가능할 것으로 판단된다. 즉 도 1에서 보는 바와 같이 Bellcore 분말에서의 surface의 위와식에 이러한 $\text{Mn}-\text{O}$ 구조로 되어 있어 Mn이 전해액과 contact를 하여 고온에서의 전기화학적 충방전 평가시 Mn의 전해액에 대한 용출현상으로 수명 특성이 나빠지는 것으로 생각되나 본 특허에서 실시한 $\text{Al}-\text{F}$ 분말은 Bellcore의 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{yAl}_x\text{O}_4$ -2% 분말이 갖는 특성을 모두 만족시키면서 미세구조를 살펴보면, 분말 최외각을 약 10nm에서 100nm두께의 Al_2O_3 layer가 균일하게 둘러싸고(신축원인 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 표면처리 특허 참조) 있어 Mn과 전해액과의 contact를 막을 수 있어 전해액에 대한 Mn의 용출 현상은 최대한 억제할 수 있어 고온에서 Mn의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수명 열화 특성을 극복할 수 있었다. 고온에서의 초기 충방전 특성의 열화도 떨어지는 특성을 나타내니 coin cell 50cycle 후의 수명 특성은 40이상 (50cycle 수명 실험이 끝나면 data를 다시 version-up하여 보내겠음)의 성능이 되는 것으로 보아 Al-alkoxide용액에 의한 표면처리의 효과는 Mn의 전해액에 대한 용출의 억제성을 감소화시킬 수 있어 후속 EV등에 이용할 것으로 기대되는 대용전지에서 그 기대효과는 상당히 클 것으로 기대됨.

6. claims

1. Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2\text{-zF}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2\text{-zS}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속)들과 같은 3V급 Li-이차전지에 사용되는 Mn의 복합금속산화물 또는 chalcogenide와 합물과 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{yAl}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{yMyO}_4$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{yMyO}_4\text{-zF}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{yMyO}_4\text{-zS}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{La}$ 중 적어도 하나 이상의 금속)들과 같은 spinel구조를 갖는 Mn의 복합금속산화물 또는 chalcogenide 합물로서 소용 또는 대형 EV용 Li-이차전지용 양극 활물질로 사용되는 분말의 표면처리한 새로운 Li-이차전지용 양극 활물질(이것은 Bellcore 특허의 조항대로 하였으며 함)
2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용액을 이용한 방법
3. 금속-alkoxide용액으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxide, Ti-alkoxide, Al-alkoxide용액을 사용, 그 중 가장 적합한 것은 Al-alkoxide용액
4. 금속-alkoxide용액의 농도는 금속의 농도가 1wt% ~ 50wt% ✓
5. 표면처리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200°C ~ 1000°C, ✓
시간은 1시간 ~ 20시간
6. 표면처리된 금속산화물의 두께는 1nm ~ 100nm ✓
7. 표면처리된 금속산화물에서 금속의 양은 0. % ~ 10%. ✓

삼성전관(주)

4/1

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호이사
 윤명자 : 지적재산그룹 이문규그룹장

12-18 10:55 FRI FROM:

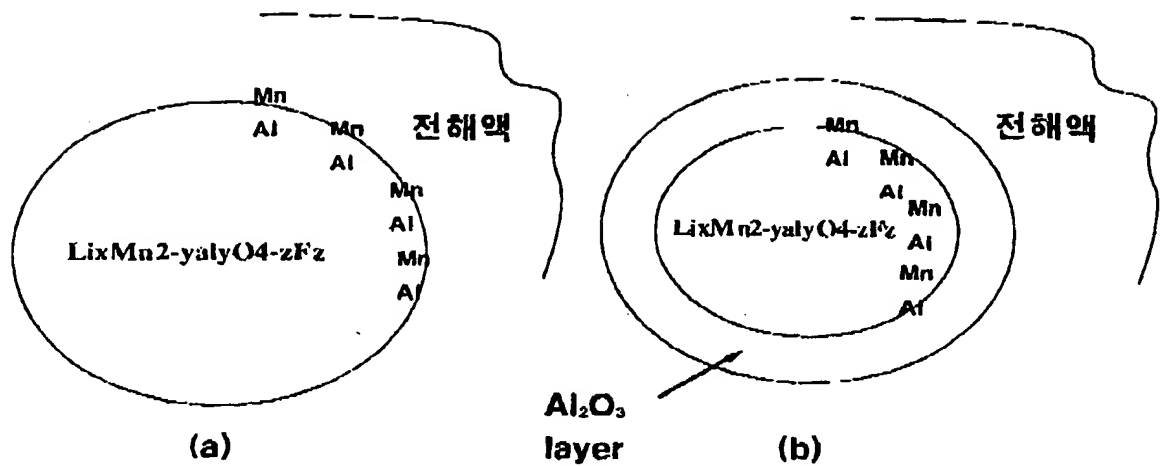
TO: 83007785025535254#

PAGE: 07

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃ 열처리 분말

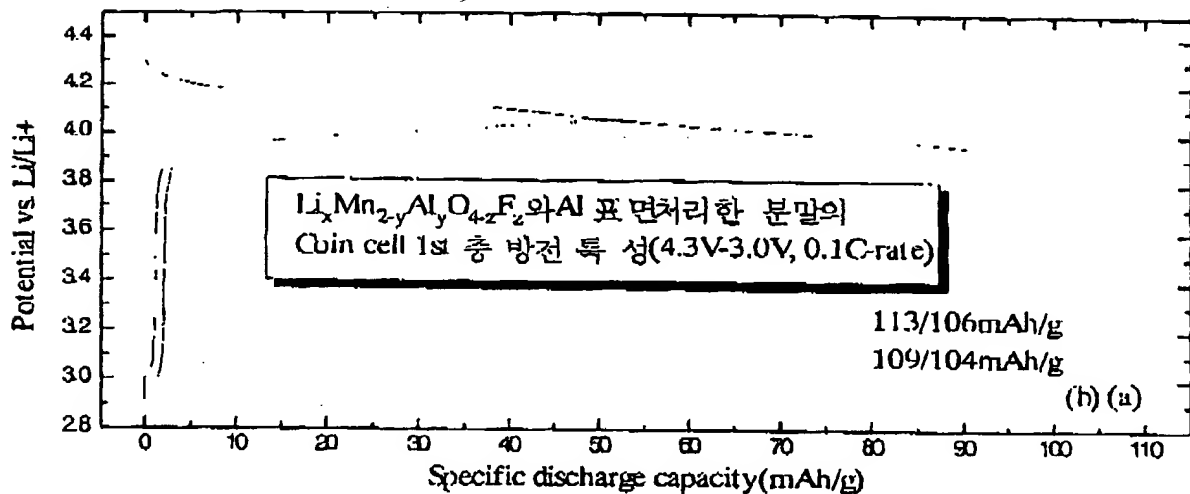


Fig Bellcore $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 분말과 이 분말의 표면을 Al-alkoxide 용액으로 표면처리한 후 300℃에서 열처리한 분말을 이용한 coin cell 1st cycle 충방전 특성 값과 (a) Bellcore $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (b)(a) 분말에 Al-alkoxide 용액으로 표면처리한 후 300℃ 열처리

제 2도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-rate)

12-18 10:56 FRI FROM:

TO: B3007785025535254#

PAGE: 08

VII

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

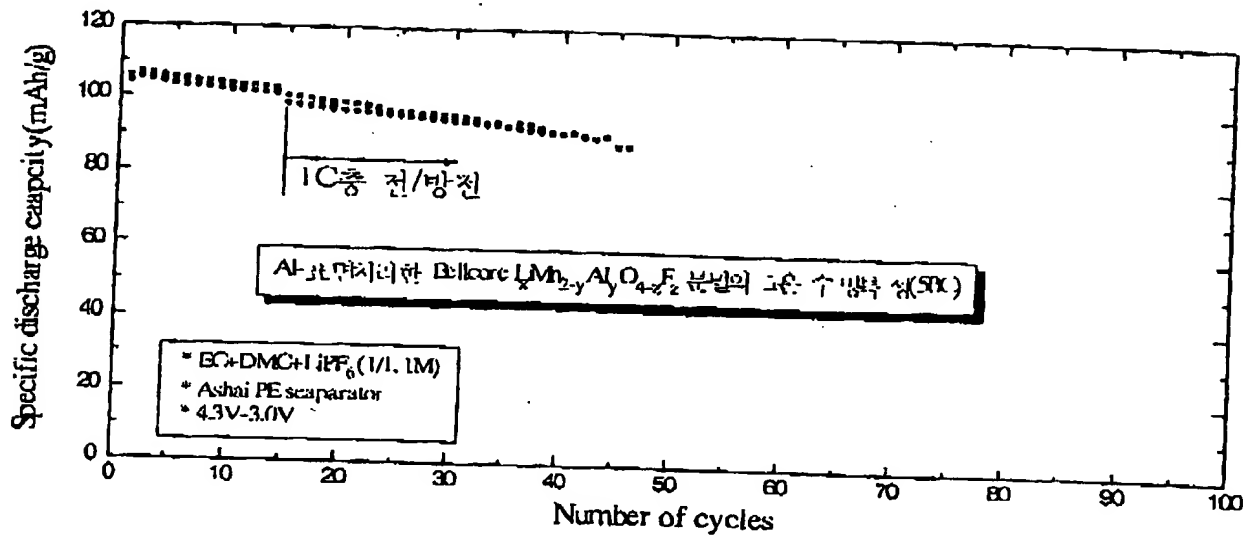


Fig. Bellcore $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 분말과 이 분말의 표면을 Al-alkoxide 용액으로 처리한 후 300°C에서 열처리한 분말의 고온(50°C)에서의 coin cell 수명 특성; (a) blue: Notreatment (b) red: Al 표면처리 후 300°C처리 (■) (●)

제 3도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고온(50°C)에서의 coin cell 중방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

1. Title of the invention: positive active material for Li-secondary battery			
2. Title of the related project: development of Li-secondary battery			
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24
Contact: 0147-560-3778			

Application of the invention or Utility

1. Title of the invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ with a solution of metal alkoxide, the $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ being used as a positive active material for a Li-secondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO_2 , LiMnO_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, and LiMnO_2 . Manganese-based materials such as LiMn_2O_4 or LiMnO_2 are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO_2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. LiNiO_2 is inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn_2O_4 is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn^{+} ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH , Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

prepare a crystalline material. LiMn_2O_4 is prepared using LiOH and MnO_2 by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn_2O_4 can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn_2O_4 can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn_2O_4 .

4. Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn_2O_4 which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn_2O_4 which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

$y\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$, $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$, $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$, and $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (total 100 cycles).

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{1-z}\text{F}_z$ was used. The morphology of the active material was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As



shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ of Bellcore and an Al_2O_3 layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see. the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

1. New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ (M=at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{Sz}$

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenid compound with a spinel structure, such as $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$ (M= at least on metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4\text{-zFz}$ (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4\text{-zSz}$ (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000°C for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

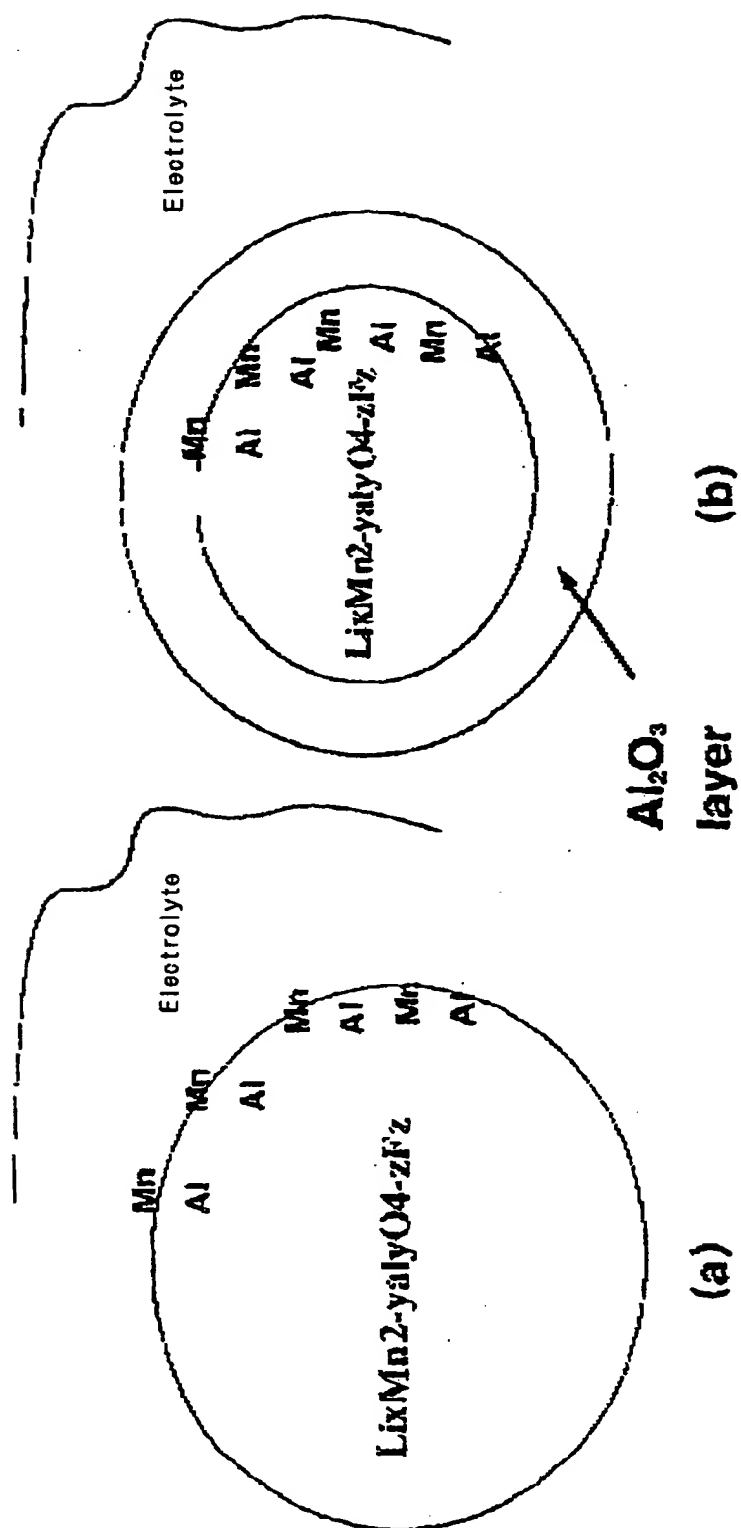


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-treating with Al and heat-treating at 300°C

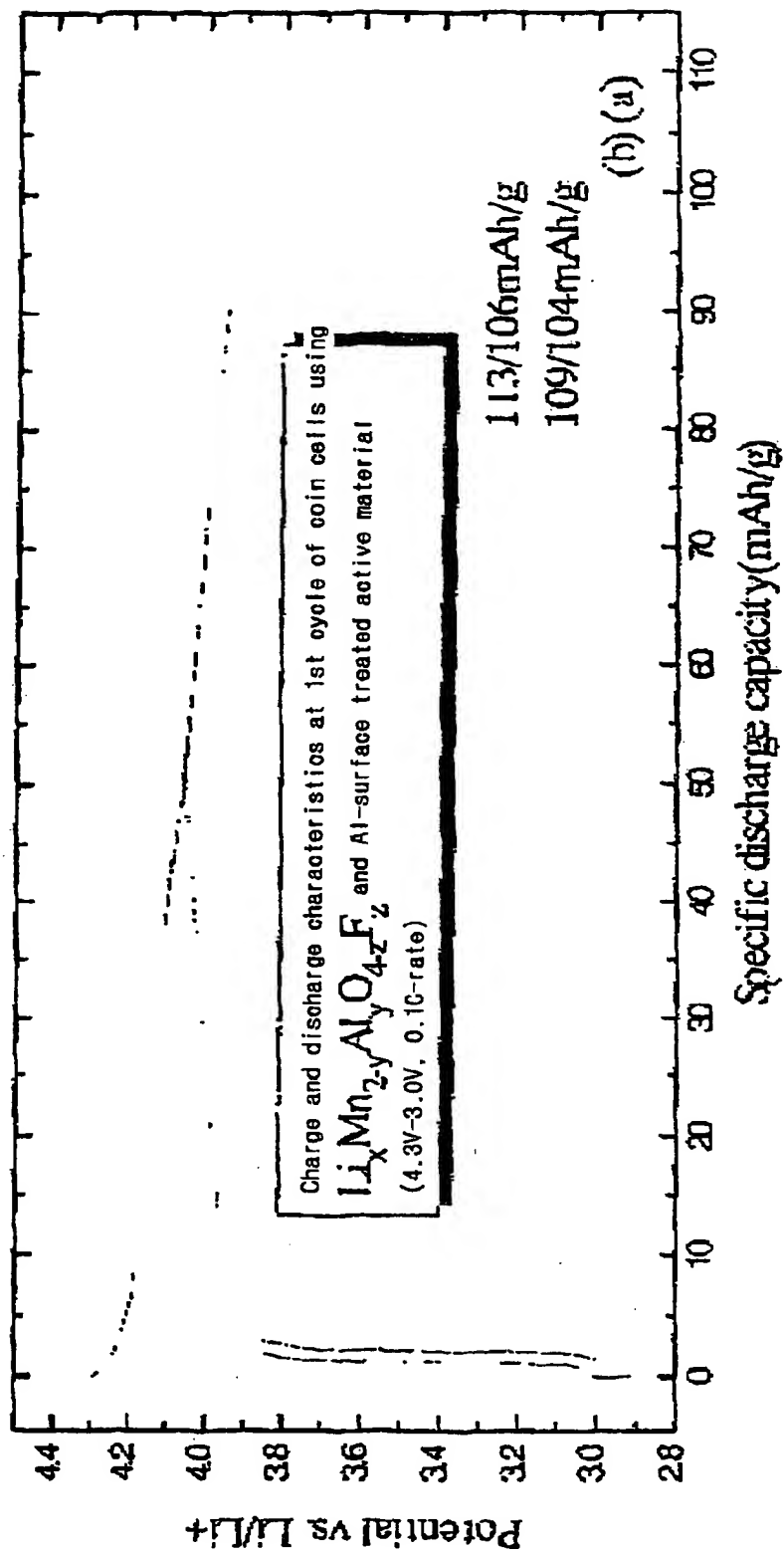


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Bellcore and Al-surface treated active material at high-temperature (50°C) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

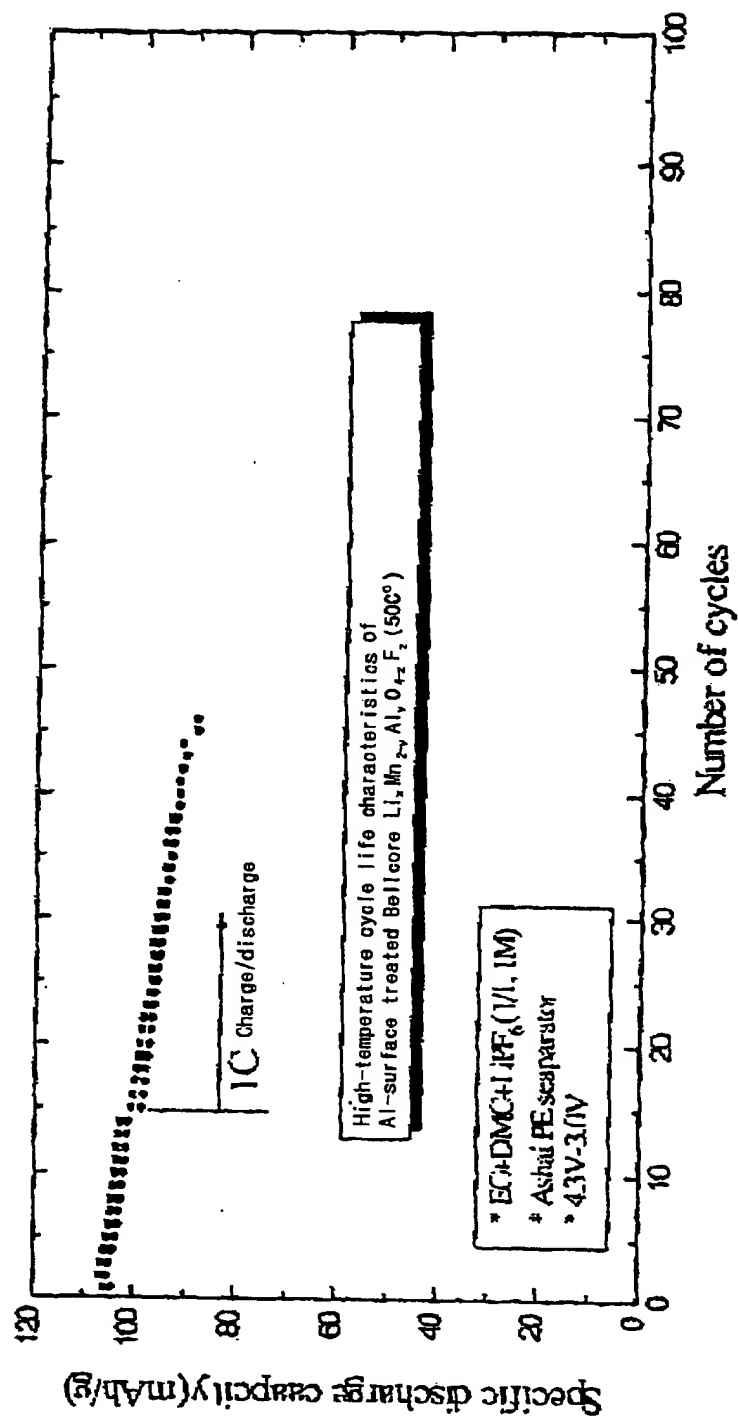


FIG. 3: High-temperature (50°C) cycle life characteristics of Bellicore and Al-surface treated active material